

Série A, N° 4263

N° D'ORDRE

5114

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Sylvie BOILEAU

PREMIÈRE THÈSE

« Polymérisation et copolymérisation anioniques
des sulfures d'éthylène et de propylène »

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 mai 1964 devant la commission d'examen

M. M. CHAMPETIER

Président

MAGAT

SIGWALT

}

Examineurs

Série A, N° 4263

N° D'ORDRE

5114



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Sylvie BOILEAU

PREMIÈRE THÈSE

« Polymérisation et copolymérisation anioniques
des sulfures d'éthylène et de propylène »

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 mai 1964 devant la commission d'examen

M. M. CHAMPETIER

Président

MAGAT

SIGWALT

}

Examineurs

PROFESSEURS

Doyen.....M. ZAMANSKY

MM. G. JULIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure	Mlle JOSEPH	T Chimie SPCN
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
PREVOST	T Chimie organique	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
WYART	T Minéralo et Cristal.	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
TEISSIER	T Zoologie	DENY	T Mathématique Génér (Orsay)
MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides
AUGER	T Physique quantique et relativité	G. LUCAS	T Géologie
MONNIER	T Physiologie générale	ALLARD	T Chimie Physique
PIVETEAU	T Paléontologie	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
ROCARD	T Physique (ENS)	BRICARD	T Météor., et Physique de l'Atmosphère
CARTAN	T Mathématiques (ENS)	Mme ALBÉ-PESSARD	T Psycho-physiol.
LAPFITTE	T Chimie générale	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	M. JULIA	T Etudes des Molécules complexes
COULOMB	T Physique du globe	LENDER	T Biol. Animale SPCN (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biol. animale (SPCN)	MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments
CHRETIEN	T Chimie minérale	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
DRACH	T Zoologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
KASTLER	T Physique ENS	BENOIT	T Physiol. animale (Orsay)
EPHROSSI	T Génétique	DE POSSSEL	T Analyse numérique
RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédimentologie (Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)	LEMESE	T Ecologie Vég. (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	M. CHATELET	T Chimie PCB
ARNULF	T Optique appliquée	JEAN	T Physique Nucl. (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	MATTLER	T physique SPCN
SOLEILLET	T Physique (PCB)	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides	BERTIN	T Electronique (Orsay)
PETIT	T Biologie maritime	BOUSSIERES	T Radiophysique
QUENEY	T Météor. & dynamique atmosphérique	Mme COUTURE	T Thermo & Méca. Physique
GALLIEN	T Embryologie	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
EICHORN	T Botanique	FRANC	T Biologie animale PCB
Mlle DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)	SCHNELL	T Botanique tropicale
CAUCHOIS	T Chimie Physique	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
THELLER	T Physique du globe	ACHER	T Chimie Biologique
L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)	BAUDIN	T Biologie animale PCB
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
PONCIN	T Mécanique générale	BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres	BOURREAU	T Botanique
QUELET	T Chimie organique	D. CURIE	T Physique MGP
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	DURAND-DELGA	T Géologie
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc.	FREON	T Chimie organique (Orsay)
CUVILLIER	T Micropaléontologie	HELLER	T Physiol. végétale
JUNG	T Géologie	TORTAT	T Calcul des Probabilités
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
WIEHMANN	T Chimie organ. & struc.	MAGNAN	T Physique SPCN
JACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chimie
VASSY	T Physique de l'Atmosph.	Mlle FOURCROY	T Théor. & à la Phys. Nucléaire.
DESTOUCHES	T Théories Physiques	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Biologie végét. SPCN
AMIEL	T Chimie générale	Mlle VEIL	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.
HOCART	T Minéralo & Cristallog.	LWOFF	T Physiologie générale
J.P. MATHIEU	T Physique Optique	SEESTRUNK	T Microbiologie
COUTEAUX	T Cytologie	LACOMBE	T Mécan. Phys. & Expér.
MAY	T Zoologie (Orsay)	BROCHARD	T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay)
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	CABANNES	T Physique PCB (Orsay)
FELDMANN	T Biologie végét. marine	LESIEUR	T Mécanique générale
GUMIER	T Physique des Solides (Orsay)	MAZET	T Mathématiques I (Orsay)
JOST	T Physique comparée	CAIRE	T Méca. générale (Orsay) Géographie
FORTET	T Calcul des Probabilités et Phys. mathém.	COMOLET	T phys. et Géol. Dynamique
SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral	CORABOEUF	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
CHOARD	T Physiologie végétale	DELLOUE	T Mécanisme des Fluides
MALAYARD	T Aviation (Tech. Aéron.)	GORENFLOT	T Physiol. animale (Orsay)
BRELOT	T Calcul diff. & Intégr.	HOULLON	T Physique de l'exosphère
NORMANT	T Synthèse organique	J. JULIEN	T Botanique II (Orsay)
BENARD	T Chimie minérale	MALGRANGE	T Biologie animale PCB
BUVAT	T Botanique (ENS)	OLIVIER	T Chimie SPCN (Orsay)
DUGUE	T Statistiques Mathém.	NOZERAN	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
SOULAIRAC	T Psychophysiology	BLANC-LAPIERRE	T Antropologie
ULRICH	T Physiol. Vég. Appliq.	CHEVAUGNON	T Botanique II (Orsay)
MARECHAL	T Optique théor. & Appl.	KAHANE	T Phys. ENS (Orsay)
KIRRMANN	T Théories chimiques	SAMUEL	T Chimie (Orsay)
CHADEFAUD	T Botanique	KOURGANOFF	T Mathématiques (Orsay)
Mlle LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.	THIRY	T Mathématiques ENS féminines
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	ABELES	T Astronomie (Orsay)
DEVILLERS	T Anatomie & Hist. Compar.	AMAT	T Chimie céleste
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	AUBOIN	T Physique SPCN
FRANCON	T Physique (SPCN)	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique PCB
GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol.	BOUCHÉ	T Géologie
GODEMENT	T Mathématiques (MGP)	BRUNN	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay)
PISOT	T Tech. Math. de la Phys.	CHABBAL	T Biologie marine (Villefranche/Mer)
ROCH	T Géologie	DEBEUVELS	T Mathématiques MPC
SCHATZMANN	T Astrophysique	D'ESPAGNAT	T Géologie historique (Orsay)
TERMIER	T Géologie générale	FURON	T Physique MGP (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	GANS	T Mathématique Propé.
LENNUIER	T Physique (MGP)	GENEVES	T Physique théorique (Orsay)
RIZET	T Génétique (Orsay)	GUILBERT	T Chimie SPCN
ROUTHER	T Géologie appliquée	HUPE	T Géologie SPCN
Mme TONNELAT	T Physique théorique	HOLLANDE	T Génétique
DXMIER	T Mathématiques (MPC)	LIONS	T Biologie végétale PCB
SOUCRAY	T Chimie générale	MAITTE	T Physique (CUS Orléans)
AGRAIN	T Electrotechnique générale	MEYER	T Pétrographie
BRUSSET	T Chimie systématique	NICOLAS	T Biologie générale
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	PANGEL	T Analyse numérique
Mme CHAIX	T Chimie biologique	RAVIER	T Chimie PCB
Mme HUREL-PY	T Biologie végét. (PCB)	ROSEAU	T Physique propédeutique
PIAUX	T Chimie (MPC)	ROUBINE	T Géologie appliquée
BRUN	T Mécanique théorique des fluides	SILBER	T Biologie générale
LEDERER	T Chimie biol. (Orsay)	UEBERSFELD	T Pétrographie
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	YVON	T Méca. théor. des fluides
Mme LÉLONG	T Mathématiques II (ENS)	HERVE	T Electronique
BELLAIR	T Géologie (SPCN)	NERON	T Chimie PCB
COTTE	T Physique électricité	Mme PECKER-WIMEL	T Electronique
J.E. DUBOIS	T Chimie organique	BALKANSKY	T Théories Physiques
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	DELCOROIX	T Mathématiques
A. MICHEL	T Chimie minérale (Orsay)	GOURDIN	T Mathémat. MPC (Orsay)
OLMER	T Energétique générale	LEHMANN	T Astrophysique
ROUAULT	T Electricité (Orsay)	NATAF	T Physique MPC
GAUTHER	T Mécanique appliquée	ECHALLER	T Electricité
BARCHIEWITZ	T Chimie Physique	BARRAUD	T Physique théorique (Orsay)
BROSSEL	T Physique atomique	LIOROT	T Phys. Théor. des Hautes Energies (Orsay)
BUSER	T Physiologie comparée	DARS	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
CAMUS	T Physiologie Vég. (Orsay)	CAMEFORT	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)	VICHNIEWSKY	T Biologie animale PCB
CURIER	T Minérale & cristallo.	BLAQUIERE	T Physiologie cellulaire
MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)	ARNOUS	T Physiologie végét. Orsay
NIROIT	T Evolution des Etres Org.	TATIBOUT	T Géologie struc. & Géol. appliquée
PANNETIER	T Chimie générale	MALLAVIN	T Botanique (agréation)
POSSOMPES	T Zoologie	GAUDEMAR	T Mécanique industrielle
PULLMANN	T Chimie quantique	PEREZ Y JORBA	T Electronique (Orsay)
TEILLAC	T Physique Nucl. & Radioactivité (Orsay)	DAVID	T Physique théorique
TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)	BROUSSE	T Chimie (CSU Orléans)
VILLE	T Econométrie	ROSCHE	T Mathématique propé. Orsay
WILLEMART	T Chimie PCB		T Chimie Propé.
DODE	T Chimie (Orsay)		T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay)
FREYMANN	T Recherches Physiques		T Chimie (Agrég. Orsay)
MM GUINOCHE	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)		T Mécanique théorique
ROLLET	T Chimie minérale		T Astronomie

A Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER Membre de l'Institut
en témoignage de mon admiration et de ma gratitude.

A Monsieur le Professeur P. SIGWALT en témoignage de ma profonde
reconnaissance.

A la mémoire de mon père.

A ma famille.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Paris.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur Georges CHAMPETIER, Membre de l'Institut, toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Pierre SIGWALT qui a dirigé ces recherches avec une grande compétence et une bienveillante sollicitude, ainsi que Monsieur le Professeur Michel MAGAT qui a bien voulu faire partie de mon jury de Thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes camarades, spécialement à Michel FONTANILLE, pour les nombreux et profitables conseils qu'ils m'ont donnés et pour le sympathique climat de travail qu'ils ont créé au laboratoire.

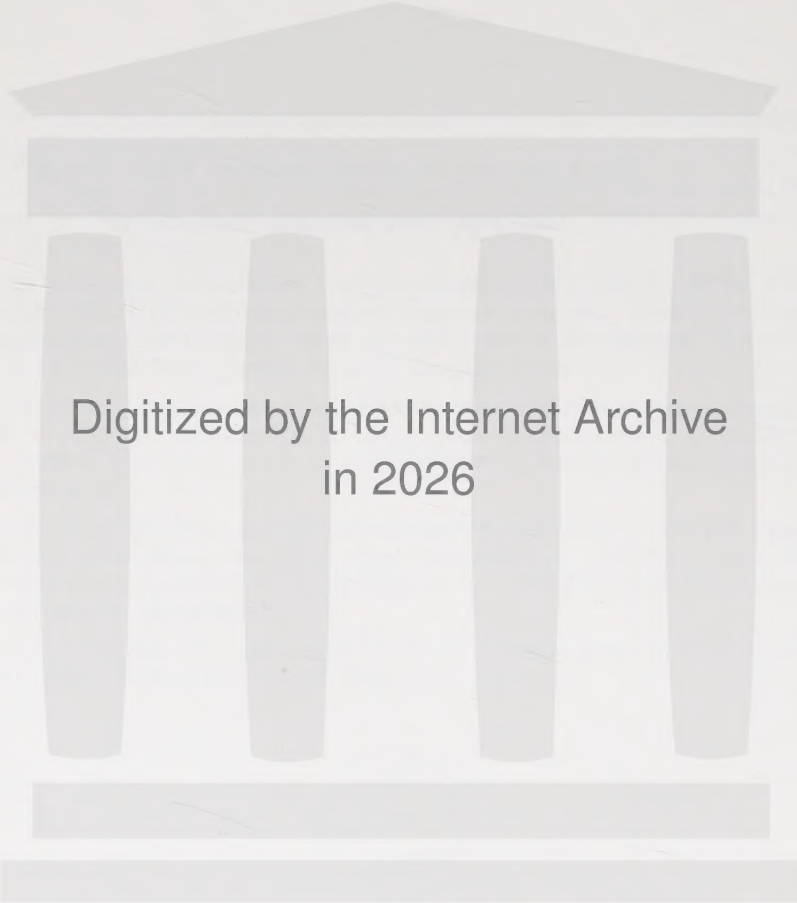
Je remercie tous ceux qui ont accepté de collaborer à différents travaux concernant cette thèse, en particulier Messieurs J. COSTE, J. M. RAYNAL, pour l'étude aux rayons X et Mademoiselle L. CHAPUT pour les chromatographies en phases gazeuses.

Ma gratitude va également au Centre National de la Recherche Scientifique, grâce auquel ce travail a pu être effectué.



"Vingt fois sur le métier remettez votre ouvrage"

BOILEAU (Art poétique, Chapitre I)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I - POLYMERISATION DES HETEROCYCLES PAR DES CATALYSEURS DU TYPE NAPHTALENE SODIUM.	
A - Etat des connaissances en 1960.....	11
B - Travaux publiés au cours de nos recherches.....	14
C - Conclusions.....	19
CHAPITRE II - POLYMERISATION DES EPISULFURES.	
Introduction.....	21
A - Sulfure d'éthylène.....	21
B - Sulfure de propylène.....	22
C - Sulfure de styrolène.....	23
D - Autres episulfures.....	24
E - Copolymères avec les episulfures.....	25
F - Polysulfures obtenus par d'autres méthodes.....	25
CHAPITRE III - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.	
Généralités.....	27
A - Préparation et purification des monomères.....	28
B - Purification du solvant.....	30
C - Préparation de l'initiateur.....	32
D - Dosage de l'initiateur.....	33
E - Réactifs de terminaison des polysulfures "vivants".....	34
F - Déroulement d'une polymérisation.....	35
G - Mesure des masses moléculaires.....	37

	Pages
CHAPITRE IV - HOMOPOLYMERISATION DU SULFURE D'ETHYLENE	
A - Conditions expérimentales.....	39
B - Résultats.....	39
C - Etude aux rayons X.....	40
CHAPITRE V - HOMOPOLYMERISATION DU SULFURE DE PROPYLENE	
A - Existence de polymères "vivants".....	45
B - Isomolécularité des polymères.....	46
C - Réactions des groupements terminaux des polysulfures...	48
D - Mécanisme de la polymérisation.....	50
E - Conclusions.....	57
CHAPITRE VI - COPOLYMERES SEQUENCES	
Introduction.....	59
A - Copolymères séquencés sulfure de propylène - sulfure d'éthylène.....	60
B - Copolymères séquencés styrolène - sulfure de propylène.	62
CONCLUSIONS.....	67
BIBLIOGRAPHIE.....	69

INTRODUCTION

La polymérisation anionique des dérivés vinyliques, amorcée par le naphthalène sodium ou par des composés d'addition métalliques analogues, a été et continue d'être très étudiée. Par contre, il n'existe que très peu de travaux sur l'emploi de ces initiateurs dans la polymérisation des hétérocycles : au moment où nos recherches ont débuté, seuls l'octaméthyltétrasiloxane et l'oxyde d'éthylène étaient signalés comme pouvant donner des "polymères vivants" au prix de quelques difficultés. En effet, le polymère obtenu à partir du premier composé donne lieu à un équilibre de dissociation ; quant au polyoxyde d'éthylène, il n'est obtenu quantitativement qu'après chauffage en tube scellé à 75°C pendant une semaine.

Des essais préliminaires avec les épisulfures ont montré qu'on obtenait des polymères avec un rendement quantitatif après réaction de quelques heures à la température ordinaire.

Pour la première fois, nous avons préparé ainsi des polysulfures d'éthylène et de propylène de masses moléculaires élevées. Nous avons ensuite orienté notre recherche principalement vers l'étude de la polymérisation du sulfure de propylène par le naphthalène sodium, car le polymère qui en résulte est soluble à la température ordinaire dans des solvants usuels, ce qui n'est pas le cas pour le polysulfure d'éthylène.

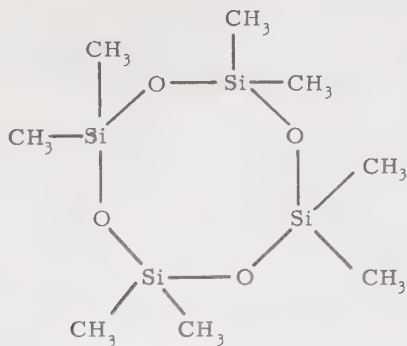
CHAPITRE I

POLYMÉRISATION DES HÉTÉROCYCLES PAR DES CATALYSEURS DU TYPE NAPHTALÈNE SODIUM

Lorsqu'on examine les recherches effectuées dans le domaine de la polymérisation anionique, on s'aperçoit que ce sont les monomères vinyliques ou diéniques qui sont le plus étudiés. En 1956, M. SZWARC [1] a découvert que le styrolène pouvait être polymérisé sans réaction de terminaison, en utilisant des catalyseurs anioniques du type naphthalène sodium en solution dans le tétrahydrofuranne. Depuis cette date, différents auteurs ont employé les dérivés d'addition des métaux alcalins avec les hydrocarbures polycycliques pour la polymérisation de quelques monomères hétérocycliques. Nous allons passer en revue ces travaux. Dans un deuxième chapitre, nous exposerons les résultats connus sur la polymérisation des épisulfures, catalysée par les acides ou par les bases.

A - ETAT DES CONNAISSANCES EN 1960 -

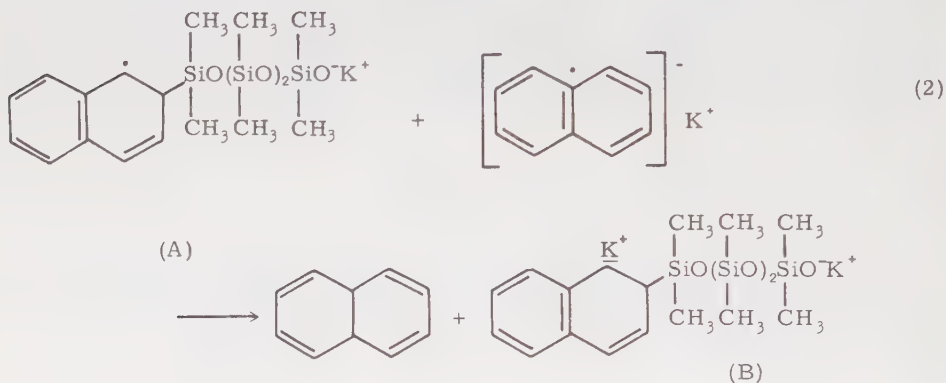
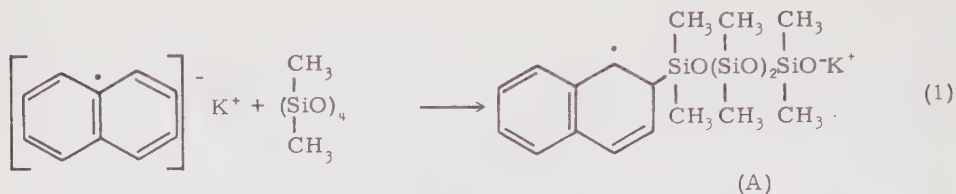
1/ En 1958, M. MORTON, A. REMBAUM et E. E. BOSTICK [2] ont examiné le comportement de l'octaméthyltétrasiloxane avec le naphthalène potassium. L'étude de la polymérisation de ce monomère cyclique a été approfondie par E. E. BOSTICK [3] qui a observé les phénomènes suivants :



a) Il existe à la température ordinaire un équilibre de conversion en polymère qui dépend de la quantité de solvant mise en jeu. Si la concentration en monomère est inférieure à une concentration limite, il ne se forme pas de polymère. On obtient un rendement de 70 % pour une solution de monomère à 50 % dans le tétrahydrofuranne en utilisant le naphthalène potassium comme catalyseur. Ce phénomène se retrouve pour d'autres cycles contenant du silicium [4].

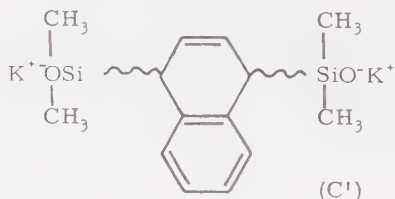
b) L'accroissement de la taille du cation provoque une accélération de la vitesse de polymérisation à la température ordinaire. Pour cette raison, BOSTICK a employé le naphthalène potassium à la place du naphthalène sodium qui conduisait à des réactions trop lentes.

c) Le mécanisme proposé pour la polymérisation de l'octaméthyl-tétrasiloxane par le naphthalène potassium est analogue au mécanisme d'addition du gaz carbonique sur le naphthalène sodium envisagé par N.D. SCOTT et J.F. WALKER [5]. Des mesures de masse moléculaire des polysiloxanes montrent que deux molécules d'initiateur sont utilisées pour la formation d'une chaîne de polymère. Les réactions proposées sont les suivantes :

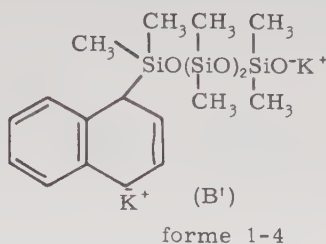
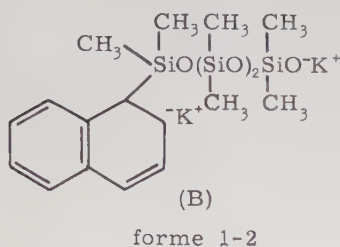


La croissance du polymère se fait par additions successives de molécules de monomère sur l'extrémité anionique : $\sim\text{SiO}^-$

Ce mécanisme implique la formation d'une structure dihydronaphtalénique dans la macromolécule. Les polysiloxanes ainsi préparés présentent une absorption dans l'ultra violet (maximum à 271,5 mμ dans l'isooctane) due à cette structure. D'autre part, BOSTICK a observé au cours de la polymérisation, une coloration rouge-brun qui persiste à 25°C pendant une semaine ; elle disparaît par addition d'eau ou d'iodure de méthyle. Cette coloration provient du carbanion dihydronaphtalénique situé en bout de chaîne. L'auteur signale qu'une élévation de température pourrait provoquer la décoloration de la solution par suite de la formation du dianion silanolate suivant :



Dans l'équation [2], le bianion (B) est écrit sous la forme d'un dérivé dihydronaphtalénique en position 1-2. En réalité, il doit exister un mélange de dérivé 1-2 et de dérivé 1-4 :



La persistance de la coloration rouge brun à 25°C qui provient de la présence de carbanions dihydronaphtaléniques situés à l'une des extrémités des macromolécules, semble difficile à interpréter, à première vue, en raison de la très grande réactivité de ces carbanions. Nous pensons pouvoir donner l'explication suivante de ce phénomène : si l'on considère le mélange des dérivés B et B', seul le carbanion du dérivé 1-4 (B') pourrait éventuellement réagir avec une molécule de monomère en donnant le bianion incolore C' ; le carbanion du dérivé 1-2 (B), bien que très réactif, serait incapable de fixer une molécule de monomère pour des raisons d'empêchement stérique.

MORTON indique que ce mécanisme doit s'appliquer au cas de l'oxyde d'éthylène, comme nous le verrons plus loin.

d) BOSTICK a préparé des copolymères séquencés styrolène-octaméthyltétrasiloxane et isoprène-octaméthyltétrasiloxane. Leur structure est du type BBBAAABBB, où A représente le monomère vinylique et B le monomère cyclique. Aucune étude physicochimique n'a été faite.

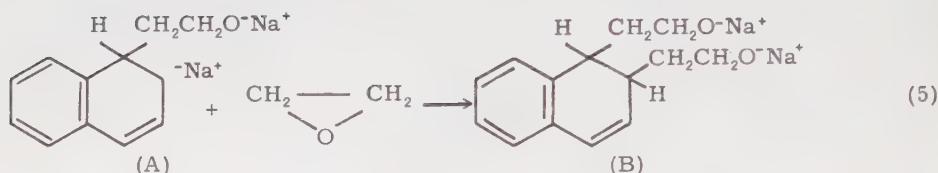
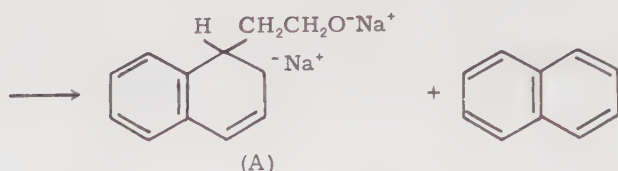
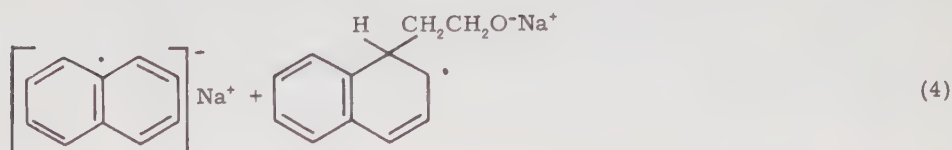
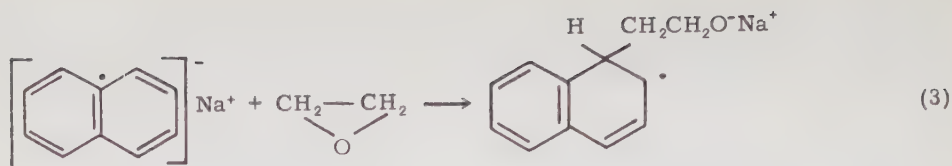
2/ D. H. RICHARDS et M. SZWARC [6] ont étudié la réaction de quelques époxydes avec le polystyrolène vivant. Ils ont examiné également la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par le naphthalène sodium. Il ressort de ces travaux les points suivants :

a) Parmi les trois époxydes utilisés, seul l'oxyde d'éthylène conduit à une réaction simple. Les oxydes de propylène et de styrolène possèdent un hydrogène acide dans leur molécule, ce qui provoque des réactions de transfert de chaîne au monomère.

b) Pour avoir une conversion totale en polyoxyde d'éthylène, il faut chauffer le mélange réactionnel à 75°C pendant une semaine en tube scellé, en milieu concentré.

c) Il semble qu'il y ait peu d'homopolymères formés lors de la préparation des copolymères séquencés styrolène - oxyde d'éthylène.

d) M. SZWARC a proposé le mécanisme suivant pour l'amorçage de l'oxyde d'éthylène : il n'y a pas de transfert électronique comme pour les dérivés vinyliques, il se produit une réaction comprenant une addition du naphthalène sodium :



SZWARC a noté une coloration rouge à -78°C qui est due à l'anion (A) ; cette coloration disparaît quand la température s'élève : les anions (A) réagissent en effet avec une nouvelle quantité d'oxyde d'éthylène pour donner des anions (B) incolores. La propagation se poursuit très lentement à 75°C par une polyaddition sur les oxanions. Chaque macromolécule contient donc au centre un groupement dihydronaphtalénique qui peut être substitué en 1-2 ou en 1-4. Ceci a été vérifié par l'étude des spectres d'absorption des polyoxyde d'éthylène en ultra violet.

B - TRAVAUX PUBLIES AU COURS DE NOS RECHERCHES -

Au cours de notre travail, un certain nombre de publications ont été faites, qui concernent essentiellement la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par le naphthalène sodium, son mécanisme et quelques conséquences intéressantes qui en découlent.

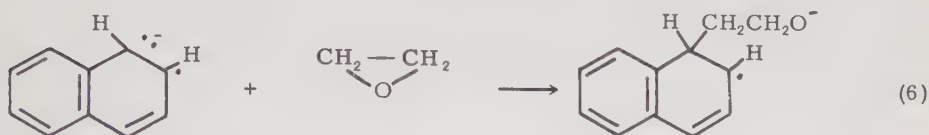
1/ En 1962, G. FINAZ [7] a étudié quelques propriétés physicochimiques des copolymères séquencés : styrolène - oxyde d'éthylène. Lors de la préparation de ces copolymères, il trouve une quantité importante d'homopolymère d'oxyde d'éthylène qu'il attribue principalement à une réaction de transfert de chaîne au monomère, due à l'isomérisation de petites quantités d'oxyde d'éthylène en acétaldéhyde. De ce fait, il serait impossible d'obtenir des masses

moléculaires supérieures à 20.000 lorsque l'oxyde d'éthylène est polymérisé par voie anionique.

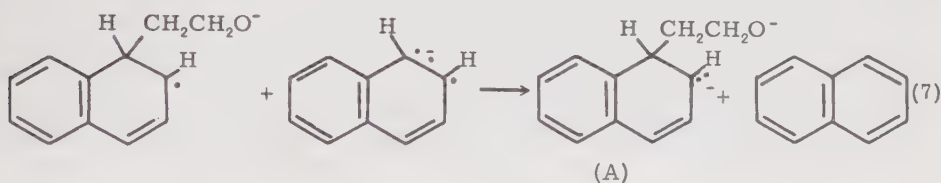
La structure des gels mésomorphes formés par les copolymères séquencés styrolène - oxyde d'éthylène a été déterminée [8] [9] et [10].

2/ T. J. DUDEK [11] a examiné plus en détail la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par le naphthalène sodium. Les résultats de son étude confirment ceux indiqués par MORTON et par SZWARC :

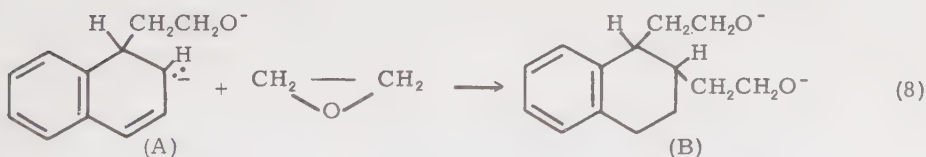
a) La réaction d'amorçage comprend tout d'abord une attaque nucléophile de l'oxyde d'éthylène par l'ion radical naphthalène :



Il se produit ensuite une réaction de transfert électronique entre une nouvelle molécule de catalyseur et l'ion radical formé en [6] :



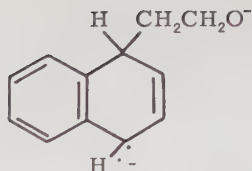
Si les concentrations respectives en naphthalène sodium et en oxyde d'éthylène sont équimoléculaires ou si la concentration en oxyde d'éthylène est supérieure (comme dans le cas de l'amorçage d'une polymérisation), une deuxième molécule d'oxyde d'éthylène se fixe ensuite sur le dianion (A) :



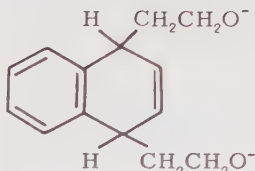
Le naphthalène sodium peut réagir sous l'une des deux formes mésomères suivantes :



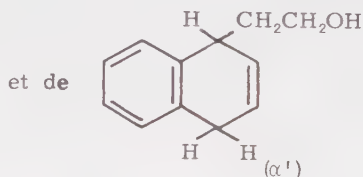
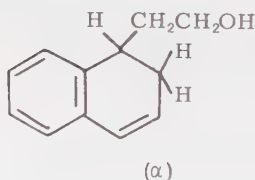
L'espèce (N') conduit au bianion (A') :



puis au bianion (B') :



Les bianions (B) et (B') provoquent ensuite la polymérisation d'un excès d'oxyde d'éthylène. Les alcools correspondant aux bianions (B) et (B') ont été isolés et leur structure chimique a été élucidée. La formation intermédiaire de l'anion (A) ou de l'anion (A') (en général il y a un mélange des deux isomères) a été confirmée par la réaction de deux molécules de naphthalène sodium avec une seule molécule d'oxyde d'éthylène. On obtient une solution rouge des carbanions dihydronaphtaléniques qui, par action de l'acide acétique, donne un mélange de :



b) Il ne se produit aucun transfert de chaîne ni aucune réaction de terminaison au cours de la polymérisation, si on opère dans des conditions de pureté rigoureuse. Il est donc possible de préparer des polymères de masse moléculaire aussi grande que l'on désire. Il ressort en effet du mécanisme réactionnel exposé ci-dessus, que la masse moléculaire moyenne en nombre théorique des polyoxydes d'éthylène est égale au rapport suivant :

$$\overline{DP}_{n_{th.}} = \frac{[M]}{\frac{1}{2} [C]} \quad (10)$$

où [M] et [C] représentent les concentrations en monomère et en catalyseur mises en jeu. Cette relation a été vérifiée par des déterminations de masses

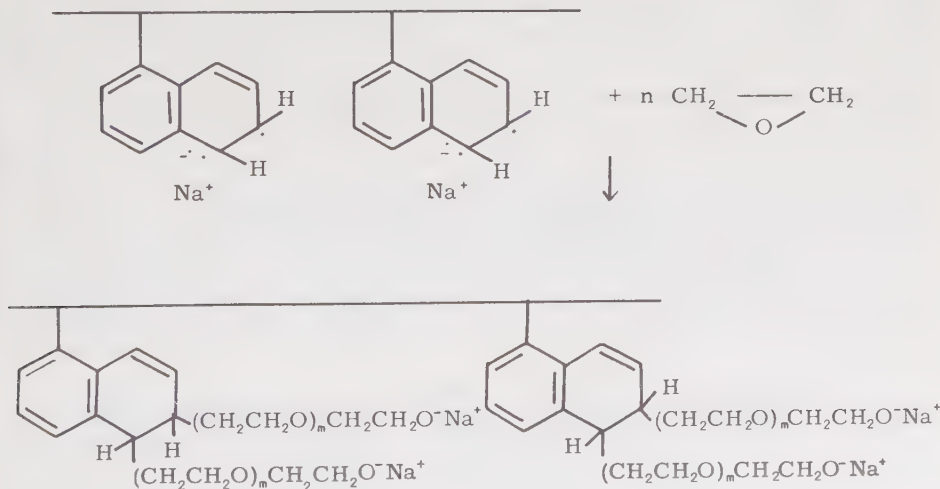
moléculaires sur des échantillons variés. DUDEK a utilisé des méthodes cryoscopiques et infra rouges pour les faibles masses ; il a fait des mesures de diffusion de lumière et d'osmométrie pour les masses plus élevées. D'autre part, il est possible d'obtenir une masse moléculaire moyenne en nombre de ces polymères par des mesures d'absorption en ultra violet du groupement dihydronaphtalénique inclus au centre de chaque macromolécule. Il y a une bonne concordance des résultats avec les masses théoriques.

c) Les polyoxydes d'éthylène préparés par cette méthode possèdent une distribution resserrée des masses moléculaires. On pouvait en effet s'y attendre, car la vitesse d'amorçage de l'oxyde d'éthylène par le naphthalène sodium est très rapide à -78°C , tandis que la vitesse de propagation est encore lente à $+70^{\circ}\text{C}$.

d) Enfin DUDEK a préparé quelques polymères avec le naphthalène potassium et le naphthalène césium en solution dans le tétrahydrofuranne. Il a observé qualitativement que lorsque la taille du cation croissait, la vitesse d'amorçage diminuait tandis que la vitesse de propagation augmentait. Malheureusement, il donne très peu d'informations sur la masse moléculaire des polyoxydes ainsi préparés.

3/ Plusieurs auteurs ont pensé à utiliser cette réaction d'addition du naphthalène sodium avec l'oxyde d'éthylène pour la préparation de copolymères greffés.

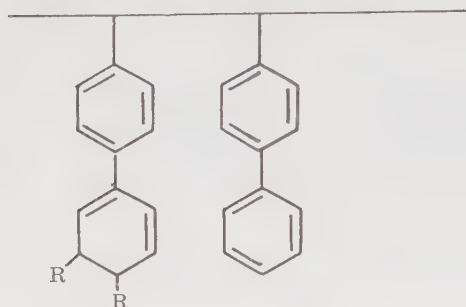
J. GOLE [12] a montré que le polyvinyl-naphtalène pouvait fixer les métaux alcalins en solution dans le tétrahydrofuranne et donner ainsi naissance à un polymère polycarbanionique. Il a vérifié que le comportement initiateur du polyvinyl-naphtalène sodium était comparable à celui du naphthalène sodium vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène. Il a obtenu des copolymères greffés que l'on peut représenter ainsi :



A la même époque, A. REMBAUM [13, 14, 15] a étudié la formation et la structure des polyanions radicaux provenant des polymères du vinyl-4 biphenyle, du vinyl-1 naphthalène, du vinyl-9 anthracène et de l'acénaphtylène, au

moyen de la spectroscopie ultra violette et de la résonance paramagnétique électronique. Il a préparé des copolymères greffés par réaction du polyvinylbiphényle césium avec de l'oxyde d'éthylène. D'autre part, il a polymérisé l'oxyde d'éthylène par le biphényle césium ; le polymère obtenu présente une bande d'absorption à 225-231 m μ due à la formation d'une liaison chimique entre le carbone d'un noyau benzénique et un carbone de la molécule d'oxyde d'éthylène. La réaction se produit d'une façon exothermique à 0°C ; elle est pratiquement complète au bout de quelques minutes.

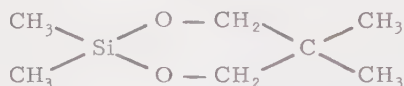
Les copolymères greffés polyvinylbiphényle - polyoxyde d'éthylène présentent la structure suivante :



où R représente $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Cs}$

A. REMBAUM a examiné les propriétés physiques des copolymères greffés poly β vinylnaphtalène - polyoxyde d'éthylène [16].

4/ En 1962, N. SPASSKY [4] a fait la synthèse d'un cycle contenant des atomes de silicium, d'oxygène et de carbone :



le diméthyl-2, 2 propylène dioxy-1, 3 diméthyl silane.

Ce composé est polymérisé par le naphtalène sodium dans le tétrahydrofuranne. Il donne lieu à un équilibre de conversion en polymère qui dépend de la quantité de solvant employée, phénomène analogue à celui observé par MORTON pour l'octaméthyltétrasiloxane. La réaction d'amorçage implique un accrochage du naphtalène sodium à une extrémité de la macromolécule ; on observe en effet une coloration rouge de la solution due à des carbanions. D'autre part, les polymères présentent une bande d'absorption dans l'ultra-violet.

5/ Signalons enfin l'emploi du naphtalène sodium dans la polymérisation des lactones. Contrairement à S. INOUE et coll. [17], H. CHERDRON [18] a pu amorcer la polymérisation de la β propiolactone, de la δ valérolactone et de l' ϵ caprolactone par le naphtalène sodium. Le rendement maximum obtenu est de 50 % pour une solution à 10 % de β propiolactone dans le dioxanne en présence de 1 % en mole de naphtalène sodium, lorsqu'on la chauffe pendant 1 heure à 100°C. Il est impossible de savoir s'il s'agit de polymères vivants. Notons que les expériences n'ont pas été faites dans des conditions rigoureuses de pureté.

C - CONCLUSIONS -

De l'examen des différents travaux sur les hétérocycles, on peut dégager les principaux points suivants :

a) Seul l'oxyde d'éthylène conduit à des rendements quantitatifs en polymère. Il existe un équilibre de conversion dans le cas des monomères siliciés. On ne sait pas ce qu'il se passe pour les lactones.

b) Lorsque la taille du cation croît, la vitesse d'amorçage décroît tandis que la vitesse de propagation augmente rapidement. Pour l'oxyde d'éthylène, la conversion en polymère est totale au bout de plusieurs jours de chauffage à 75°C dans le cas d'une solution à 50 % d'oxyde dans le tétrahydrofuranne en présence de naphthalène sodium.

c) L'oxyde de propylène et l'oxyde de styrolène donnent lieu à des réactions de transfert au monomère car ces composés possèdent un hydrogène acide dans leur molécule.

d) Dans le cas des monomères siliciés et de l'oxyde d'éthylène, la réaction d'amorçage ne consiste pas en un transfert électronique simple comme pour les dérivés vinyliques : il y a addition d'une molécule de monomère sur l'ion radical aromatique puis réaction de transfert électronique d'une deuxième molécule de catalyseur à ce nouvel ion radical formé ; ce qui conduit à un dianion composé d'un oxanion et d'un carbanion dihydronaphtalénique.

Dans le cas de l'oxyde d'éthylène, une deuxième molécule de monomère réagit avec le carbanion pour former un bioxanion. La propagation s'effectue sur les deux extrémités oxanioniques. Il y a alors une molécule de dihydronaphtalène au centre de chaque macromolécule.

En ce qui concerne les hétérocycles siliciés, les solutions de polymère demeurent rouges à la température ordinaire ; ce qui indique la présence, dans les macromolécules, d'extrémités carbanioniques qui n'ont pas pu réagir avec le monomère, vraisemblablement pour des raisons d'empêchement stérique.

Les polyoxydes d'éthylène et les polymères organosiliciés présentent un maximum d'absorption en ultraviolet, à 262 m μ pour les premiers et à 271,5 m μ pour les seconds.

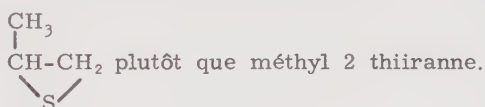
e) Il a été possible de préparer des copolymères séquencés isoprène - octaméthyltétrasiloxane, styrolène - octaméthyltétrasiloxane et styrolène - oxyde d'éthylène ; ces derniers présentent des propriétés physiques intéressantes. D'autre part, on a obtenu des copolymères greffés d'oxyde d'éthylène sur des chaînes de polyvinylnaphtalène ou de polyvinylbiphényle, qui présentent aussi des propriétés physiques particulières.

Que se passe-t-il si l'on remplace l'atome d'oxygène des époxydes par un atome de soufre ? Quel est le mécanisme de l'amorçage des épisulfures par le naphthalène sodium ? Est-il possible de préparer des copolymères séquencés et greffés ? Nous nous sommes efforcé d'apporter des réponses à ces différentes questions. Mais avant d'exposer nos travaux, nous allons rappeler les recherches antérieures sur la polymérisation des épisulfures.

CHAPITRE II

POLYMÉRISATION DES ÉPISULFURES

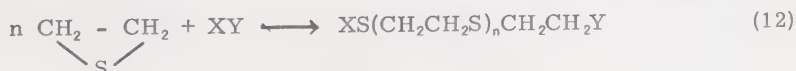
Il existe différentes nomenclatures pour désigner les composés analogues aux époxydes mais renfermant un atome de soufre à la place de l'atome d'oxygène. L'homologue de l'oxyde d'éthylène est appelé : thiacyclopropane, épi-thio-1, 2 éthane et sulfure d'éthylène [19]. L'emploi du terme thiiranne, forgé en combinant le préfixe thia-, caractéristique du soufre bivalent, avec le suffixe -iranne, qui indique la présence d'un cycle saturé non azoté à trois chaînons, est recommandé par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée [20]. Toutefois, nous utiliserons ici la terminologie courante dans laquelle chaque composé est désigné par le nom du carbure éthylénique dont il dérive, précédé du terme sulfure. Par exemple, nous appellerons sulfure de propylène le corps de formule suivante :



Les episulfures sont connus depuis 1920, date de la découverte du sulfure d'éthylène par DELEPINE. Les auteurs qui ont étudié les propriétés chimiques de ces composés ont signalé leur facilité de polymérisation, surtout dans le cas du sulfure d'éthylène. Mis à part les polymères du sulfure de styrolène obtenus par A. NOSHAY [21], il n'a pas été possible jusqu'à présent de préparer des polymères de masses moléculaires élevées, en particulier à partir des sulfures d'éthylène et de propylène. De plus, on connaît mal, en général, le mécanisme de la polymérisation et la structure des polysulfures.

A - SULFURE D'ETHYLENE -

La seule étude publiée jusqu'ici sur la polymérisation du sulfure d'éthylène est celle de M. OHTA [22]. Cet episulfure ne se polymérise pas à l'état pur, même après plusieurs semaines. La polymérisation n'est pas accélérée par addition de peroxydes ou par irradiation ultraviolette, ce qui indique qu'elle n'est pas radicalaire. Elle est de nature ionique car les acides, les bases et l'eau sont de bons catalyseurs. C'est en présence des bases qu'elle est la plus rapide. La formule proposée pour le polymère est la suivante ;



où XY représente des composés du type : HNH_2 , HONa , HCl , NaOC_2H_5 . Lorsque le catalyseur est l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque, le polymère contient du chlore ou de l'azote. Les degrés de polymérisation varient de 5 à 15. Les polysulfures d'éthylène se présentent sous la forme d'une poudre blanche amorphe insoluble dans l'eau, l'alcool et le benzène. Leurs points de fusion varient de 90° à 170°C . Une expérience effectuée avec une petite quantité de soude a donné au bout d'une journée, un polymère de point de fusion $182\text{--}185^\circ\text{C}$. Le Tableau I rassemble quelques résultats. Les masses moléculaires ont été déterminées par cryométrie dans le camphre.

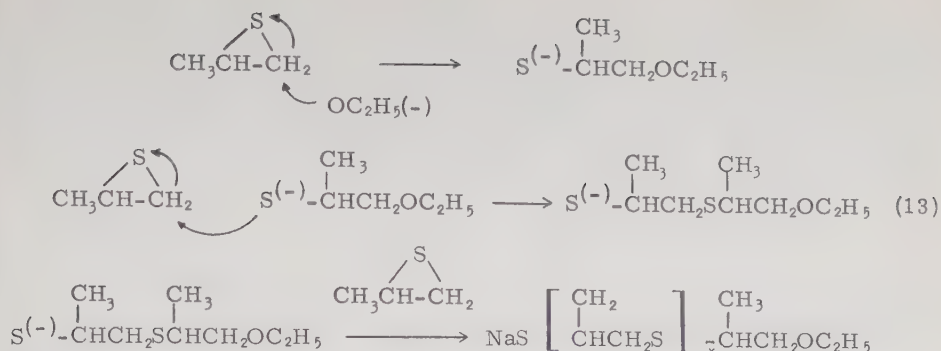
TABLEAU I

Polymérisation du sulfure d'éthylène. Résultats de M. OHTA.

Catalyseurs	F ($^\circ\text{C}$)	Masses moléculaires	% N trouvé
Ammoniaque en solution aqueuse :	163-168	827	1,6
Acide chlorhydrique en solution aqueuse :	91-96	419	
Pipéridine dans le méthanol :	97-98	487	2,9
Méthylamine dans le méthanol :	150-156	947	2,1
Ethylène diamine dans le méthanol :	163-165	943	3,6

B - SULFURE DE PROPYLENE -

C. S. MARVEL et E. D. WEIL [23] ont préparé le polysulfone de propylène par oxydation du polysulfure de propylène. Celui-ci a été obtenu par chauffage sous pression de 3 ml de sulfure de propylène en présence de deux gouttes d'une solution d'éthylate de sodium à 20 % dans l'éthanol pendant 2 h à $95\text{--}100^\circ\text{C}$. Le produit visqueux qui en résulte est soluble dans le chloroforme et insoluble dans le méthanol et dans l'éther. Il est possible d'obtenir un polymère sous la forme d'une poudre blanche à condition d'opérer dans le dioxanne. L'oxydation du polysulfure de propylène se fait au moyen d'acide peracétique en solution dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique. La polysulfone correspondante est une poudre blanche qui fond à $225\text{--}230^\circ\text{C}$ en se décomposant. Elle présente un spectre infrarouge analogue à celui que donne le copolymère préparé à partir du propène et de l'anhydride sulfureux, qui fond à 250°C . MARVEL a montré que ces deux polysulfones présentaient une structure tête à queue. Le mécanisme de polymérisation proposé pour le sulfure de propylène est le suivant :



C - SULFURE DE STYROLENE -

H. HOPFF et H. ZAHNER [24] signalent que les catalyseurs cationiques comme l'éthérate de trifluorure de bore ou le chlorure d'aluminium provoquent la polymérisation du sulfure de styrolène à 20°C. Les solides obtenus possèdent une masse moléculaire d'environ 1.700. Les catalyseurs anioniques conduisent à des huiles visqueuses et la réaction est plus lente.

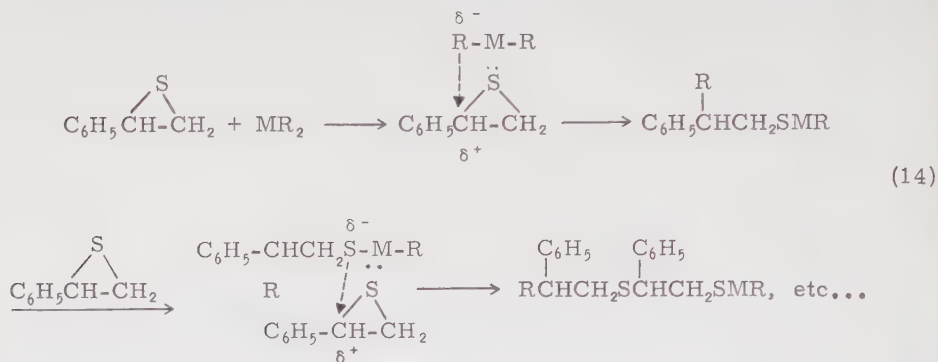
A. NOSHAY [21] a préparé des polysulfures de styrolène de masses moléculaires plus élevées si l'on en juge d'après les viscosités intrinsèques de ses produits. Quelques résultats sont indiqués dans le Tableau II. Les expériences ont été faites en tube scellé et sous atmosphère d'azote.

TABLEAU II

Polymérisation du sulfure de styrolène. Résultats de A. NOSHAY

Catalyseur	Quantité de catalyseur (%) en poids	Température de polymérisation (°C)	Durée de polymérisation en jours	Conversion (%)	$[\eta]$ 100 ml/g dans le benzène à 30°C
$\text{ClCdSC}_4\text{H}_9$	0,6	- 20	15	42	2,05
"	2,0	25	26	80	0,43
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2,0	- 20	22	50	0,59
"	2,0	25	29	27	0,41
$\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	0,8	- 78	13	38	0,53
"	1,0	- 20	22	31	0,29
CuSC_4H_9	2,0	25	29	60	0,36
$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,0	25	33	50	0,34
pas de catalyseur	-	25	21	76	0,18
" " "	-	80	33	19	0,04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$	2,0	25	56	51	0,08
KOH	5,0	25	55	29	0,07
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	1,0	25	53	48	0,06

Le sulfure de styrolène est stable à -20°C mais il se polymérise à la température ordinaire au bout de plusieurs jours. Le thiophénol se comporte comme un agent de transfert de chaîne car le polymère formé en sa présence a une masse moléculaire plus basse. Parmi tous les catalyseurs essayés, seuls les acides de Lewis $\text{ClCdSC}_4\text{H}_9$, AlR_3 , CuSC_4H_9 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ donnent de bons résultats. Le mécanisme proposé est le suivant :



L'absence d'extrémité active ionique ou radicalaire a pour conséquence l'obtention d'un polymère de masse moléculaire plus élevée car les réactions de terminaison se font moins facilement.

Enfin, les masses moléculaires augmentent lorsque la température de polymérisation décroît. Aucune détermination absolue de ces masses n'a été effectuée. Ajoutons qu'une étude de la dégradation de ces polysulfures ainsi qu'un examen de leur absorption dans l'infrarouge complète le travail de NOSHAY.

D - AUTRES EPISULFURES -

K. FURUKAWA [25, 26] a trouvé que la thioépichlorhydrine se polymérisait en présence d'acide sulfurique à la température ordinaire en donnant une résine incolore, soluble dans le benzène. Sa masse moléculaire mesurée par cryométrie est de 1.000. 63 % des atomes de chlore peuvent être remplacés par réaction avec l'aniline pour donner une résine jaune.

D'autre part, quelques auteurs [27, 28] signalent la formation de polymères à partir du sulfure de cyclohexène. Ce sont des liquides visqueux ou des solides blancs. Aucune étude n'a été faite sur ces polysulfures.

Enfin, C. C. J. CULVENOR [29] a préparé le monosulfure de butadiène. Ce composé n'est pas stable et se polymérise même en tube scellé.

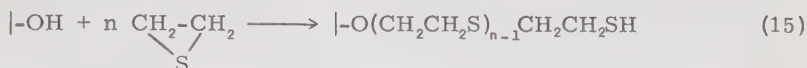
E - COPOLYMERES AVEC LES EPISULFURES -

Les episulfures ont été utilisés pour modifier des polymères possédant des groupements fonctionnels capables de réagir avec ces composés. Nous parlerons principalement des travaux effectués sur la cellulose.

Un brevet a été pris par W. A. LAZIER [30] sur l'action du dithioglycidol : $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ sur l'alcali-cellulose. Mais aucune étude de ces composés


soufrés n'a été faite.

Citons surtout le travail de F. HENNEQUIN-LUCAS [31, 32] qui a obtenu des copolymères greffés en faisant réagir le sulfure d'éthylène sur les fonctions hydroxyle de la cellulose. La réaction nécessite l'emploi d'alcali-cellulose ou de cellulose mercerisée à inclusion de benzène. Le catalyseur utilisé est la soude dans le premier cas et le trifluorure de bore ou la pipéridine dans le second cas :



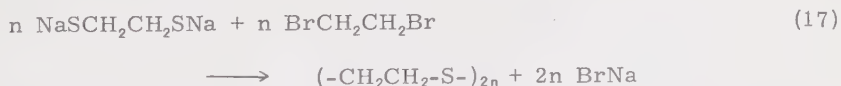
Le degré de polymérisation des greffons de polysulfure ne dépasse pas 5. Les dérivés obtenus sont réticulés car il se forme des fonctions disulfure qui résultent de l'union, par oxydation, des fonctions thiol portées par des chaînes voisines :



Signalons d'autre part un brevet récent [33] sur les copolymères de l'oxyde de propylène avec les episulfures, préparés à l'aide d'un catalyseur complexe à base de chlorure ferrique et d'oxyde de propylène. Les produits obtenus possèdent une masse moléculaire de 100.000. Ils se ramollissent vers 60°C. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les hydrocarbures aromatiques et dans la plupart des solvants organiques oxygénés.

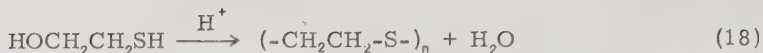
F - POLYSULFURES OBTENUS PAR D'AUTRES METHODES -

Nous terminerons cette revue sur les polymères obtenus à partir des episulfures, en signalant que ces mêmes polysulfures peuvent être préparés par d'autres méthodes. Il s'agit principalement du polysulfure d'éthylène : $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-)_n$ qui a été synthétisé par polycondensation d'un dithiolate avec un dérivé dibromé [34] :



Des masses moléculaires de 1.330 à 2.880 ont été mesurées. Ces polymères contiennent une fraction importante de groupements disulfure par suite de l'oxydation de fonctions thiolate.

G. M. BENNETT [35] a découvert que le mercapto-éthanol, chauffé en présence d'acide chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique dilué, se polymérisait rapidement en donnant du polysulfure d'éthylène dont les masses moléculaires mesurées par la méthode de RAST s'échelonnent entre 1.420 et 1.760 :



Une autre méthode consiste à utiliser le sulfure de sodium et le dibromo-1,2 éthane [36, 37].

J. LAL [37] a mesuré la viscosité intrinsèque du polysulfure d'éthylène ainsi préparé, dans le trichlorobenzène à 150°C. Il a trouvé une valeur de 0,05 (100 ml/g) pour un produit fondant à 187-190°C.

En conclusion, nous pouvons dire que tous les polysulfures d'éthylène ou de propylène préparés jusqu'à maintenant ont une masse moléculaire très faible. D'autre part, aucun mécanisme de polymérisation n'a été vraiment étudié.

Nos recherches ont porté essentiellement sur les sulfures d'éthylène et de propylène. La méthode de polymérisation anionique par le naphthalène sodium nous a permis d'atteindre des masses moléculaires très élevées.

Nous allons décrire tout d'abord la technique expérimentale utilisée. Puis nous exposerons les résultats obtenus avec le sulfure d'éthylène. Les polysulfures d'éthylène sont très cristallins, et nous avons étudié leur structure aux rayons X. Mais en raison des difficultés d'étude résultant de leur insolubilité à la température ordinaire, nous avons reporté nos efforts sur le sulfure de propylène. Ce monomère donne des "polymères vivants" isomoléculaires avec le naphthalène sodium et nous proposons un mécanisme de réaction. Dans un dernier chapitre, nous parlerons de la synthèse de quelques copolymères séquencés obtenus à partir des épisulfures.

CHAPITRE III

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Nous avons appliqué la technique expérimentale mise au point au laboratoire pour la polymérisation des dérivés vinyliques [38, 39, 40]. Les centres actifs anioniques sont extrêmement sensibles à la présence des impuretés, en particulier à celles de l'atmosphère : vapeur d'eau, oxygène. Chaque molécule d'impureté détruit un centre actif. Il est donc nécessaire, si l'on veut obtenir des rendements élevés en "polymères vivants", d'effectuer les purifications des différents réactifs et la polymérisation elle-même dans des conditions qui excluent l'entrée de ces impuretés.

a) On peut opérer en atmosphère de gaz inactif purifié comme l'azote, ou mieux l'argon mais, tout d'abord, il est difficile de purifier parfaitement ces gaz et ensuite cette méthode ne permet pas de dégazer les parois des récipients utilisés. Nous avons préféré utiliser une technique de purification et de polymérisation sous vide poussé dans des appareils entièrement scellés, dont il est possible de dégazer les parois par chauffage sous vide. Pour la majorité de nos expériences, nous avons utilisé une installation de pompage à deux étages qui permet d'atteindre des vides de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

b) Les expériences effectuées au début de nos recherches avaient été conduites dans des appareils comprenant quelques rodages. Nous avons constaté par la suite, qu'en excluant toute présence de graisse, nos résultats étaient meilleurs, en ce sens que la proportion des réactions de terminaison était plus faible. Nous avons donc supprimé tous les rodages et les robinets dans les appareils utilisés. Tous les transferts de matière se font par l'intermédiaire de joints fragiles étanches en verre que l'on casse en faisant tomber une bille d'acier manoeuvrée par un aimant extérieur à l'appareil.

c) D'autre part, avant leur utilisation, tous les appareils de purification et de polymérisation sont lavés avec une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 20 %, puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée et au méthanol distillé. On vérifie ensuite leur étanchéité en cherchant à obtenir un vide poussé à l'intérieur de chaque appareil. Il est en effet absolument indispensable de regarder si, en particulier, les joints fragiles ne fuient pas.

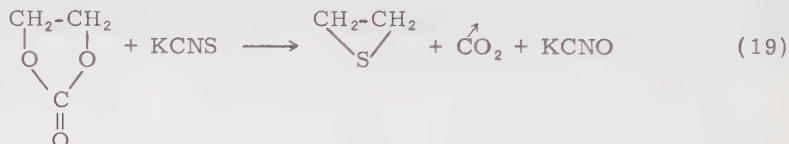
Nous avons obtenu, en utilisant la technique expérimentale que nous décrivons plus loin, une proportion de réactions de terminaison qui ne dépasse pas quelques pour cent. Celles-ci sont dues aux impuretés occluses dans les parois des récipients malgré leur dégazage, et aux impuretés restant dans les réactifs.

Nous allons exposer dans ce chapitre, la préparation et la purification des monomères, du solvant, de l'initiateur et des réactifs de terminaison des polymères, ainsi que le déroulement d'une polymérisation. Enfin, nous indiquerons les différentes mesures de masses moléculaires effectuées sur les polymères obtenus.

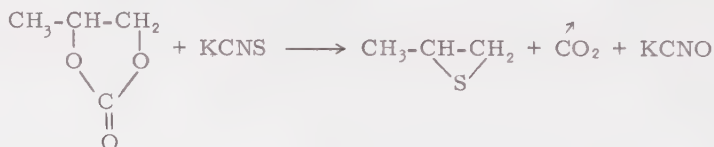
A - PREPARATION ET PURIFICATION DES MONOMERES -

1/ Préparation des episulfures :

Il existe plusieurs méthodes de préparation des episulfures. L'une est connue depuis très longtemps : elle consiste à faire réagir le thiocyanate de potassium ou la thiourée sur l'époxyde correspondant, en milieu aqueux ou dans des mélanges eau-alcool. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait d'opérer en milieu aqueux, ce qui favorise la formation de polymère : le sulfure recueilli est humide et il se conserve mal. Nous avons préféré utiliser la méthode décrite par S. SEARLES et E. F. LUTZ [41, 42, 43] pour le sulfure d'éthylène. Ces auteurs chauffent le carbonate d'éthylène avec du thiocyanate de potassium en quantité stoechiométrique vers 95-100°C. Le sulfure d'éthylène distille au fur et à mesure de sa formation.



Nous avons appliqué cette réaction au carbonate de propylène. Il se forme de la même manière le sulfure de propylène avec un rendement de 67% à condition de sécher très soigneusement le thiocyanate de potassium avant de l'introduire dans le réacteur [44]. Récemment, SEARLES [45] a indiqué la même préparation. Il signale un rendement de 51 % en sulfure de propylène, par chauffage d'un mélange équimoléculaire du carbonate cyclique et de thiocyanate de potassium à 140-150°C.



Cette méthode de préparation est beaucoup plus rapide et plus simple que la méthode classique à partir de l'époxyde. Elle a surtout l'avantage de donner un produit anhydre et pur, qui se conserve bien.

2/ Purifications :

Pour éliminer la plus grande partie des traces d'eau et de gaz carbonique contenues dans les episulfures obtenus par cette méthode, il suffit de les faire bouillir au reflux pendant une demi-heure sur hydrure de calcium et de les distiller ensuite.

Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse (appareil Perkin

Elmer) pour examiner la pureté des sulfures d'éthylène et de propylène. La phase stationnaire qui a donné le meilleur résultat est le dinonyl phthalate à 40 %. Le support utilisé est le chromosorb W 30/60. Le sulfure d'éthylène distillé sur hydrure de calcium ne présente aucune impureté. Par contre, dans un échantillon de sulfure de propylène obtenu après une distillation simple, il reste environ 0,25 % de sulfure d'éthylène et quelques dix millièmes d'une impureté lourde (sans doute du carbonate de propylène). Une distillation sur colonne à bande tournante permet d'éliminer à peu près la moitié du sulfure d'éthylène et de faire disparaître l'impureté lourde. C'est cette fraction purifiée qui est introduite dans un appareil entièrement scellé sous vide, dans lequel elle réagit ensuite avec de l'hydrure de calcium puis avec deux films de sodium avant d'être recueillie dans des tubes gradués au 1/20 de ml munis de joints fragiles. Ces dernières purifications sous vide ont pour but d'éliminer les ultimes traces d'eau et d'oxygène ; d'autre part, on constate que le sulfure d'éthylène a disparu du sulfure de propylène, par suite de sa polymérisation beaucoup plus rapide que celle du sulfure de propylène. Il est impossible de le déceler, même en utilisant la sensibilité maximale du chromatographe.

L'appareil de purification sous vide des monomères (figure 1) a été mis au point par M. FONTANILLE [38] pour les dérivés vinyliques. Nous l'avons utilisé avec quelques légères modifications pour le sulfure de propylène.

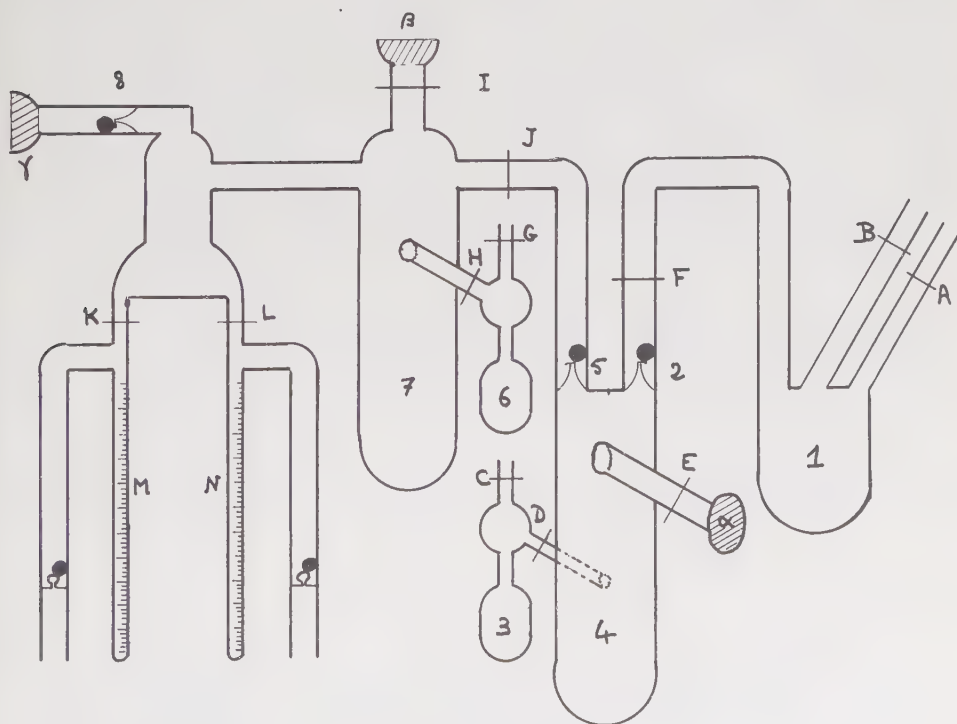


Figure 1 - Appareil de purification des monomères.

On redistille sur hydrure de calcium la fraction de sulfure de propylène qui provient de la distillation sur colonne à bande tournante. On l'introduit sous azote dans le compartiment 1 de l'appareil dans lequel on a placé de l'hydrure de calcium fraîchement concassé. On scelle ensuite en A et B après avoir fait le vide, le monomère étant congelé dans l'azote liquide, puis on laisse réagir pendant environ douze heures à la température ordinaire. Quelques morceaux de sodium pur sont introduits dans l'ampoule 3 qui est fermée ensuite en C, tandis que l'appareil est relié au système de pompage au moyen d'un rodage sphérique α . On dégaze soigneusement le sodium puis on casse le joint fragile 2, après avoir congelé le sulfure de propylène en 1. Ceci permet d'éliminer l'hydrogène qui s'est dégagé dans le compartiment 1 lors de la réaction des traces d'eau contenues dans le monomère avec l'hydrure de calcium. On forme alors un film de sodium sur les parois du récipient 4, puis on scelle en D pour éliminer l'ampoule qui a contenu les morceaux de sodium, et ensuite en E. Le sulfure de propylène est introduit en 4 par distillation sur paroi froide. On scelle alors en F et on laisse réagir le monomère avec le sodium pendant une heure à la température ordinaire. Puis on effectue exactement la même opération pour le compartiment 7. Le sodium est introduit dans l'ampoule 6 que l'on ferme ensuite en G, l'appareil étant relié au système de pompage par le rodage β . On dégaze ce sodium en le chauffant légèrement sous vide. L'hydrogène qui a pu se former en 4 est éliminé lorsque l'on casse le joint fragile 5 après avoir congelé le monomère en 4. Les parois du compartiment 7 sont recouvertes d'un film mince de sodium par distillation de celui-ci à partir de 6. Au préalable l'appareil a été dégazé par chauffage sous vide. Celui-ci est alors scellé en H et en I et le sulfure passe de 4 en 7 par distillation sur paroi froide. On scelle alors en J. On laisse réagir le monomère pendant une heure à la température ordinaire, puis on le distribue dans six tubes gradués M, N, etc. munis de joints fragiles, (nous n'avons représenté que deux de ces tubes sur la figure 1), en plongeant ceux-ci dans l'azote liquide. L'appareil est relié au système de pompage par l'intermédiaire du rodage γ . On casse alors le joint fragile 8, ceci permet d'éliminer les traces d'hydrogène formé éventuellement en 7 et de sceller enfin chaque tube gradué en K, L, etc. sous un vide contrôlé. Ces tubes contenant le monomère sont stockés dans un conservateur à -35°C .

En ce qui concerne le sulfure d'éthylène, nous ne l'avons pas purifié sur film de sodium à cause de sa trop grande réactivité, nous nous sommes contenté de trois purifications successives sur tamis moléculaire et sur hydrure de calcium dans un appareil analogue à celui que nous venons de décrire.

Enfin, nous avons purifié du styrolène dans le but de préparer des copolymères séquencés. Nous avons employé la même technique que dans le cas du sulfure de propylène.

B - PURIFICATION DU SOLVANT -

Nous avons repris la technique mise au point par FONTANILLE [38]. Le solvant utilisé au cours de toutes nos expériences est le tétrahydrofuranne. Celui-ci est débarrassé des peroxydes par un séjour de plusieurs semaines sur de la potasse en pastilles. Il subit ensuite deux distillations sur des morceaux de sodium. Puis on forme du naphtalène sodium dans ce tétrahydrofuranne distillé par introduction d'une petite quantité de naphtalène et de morceaux de sodium fraîchement coupés. Lorsqu'on obtient la teinte verte caractéristique

de ce composé après une agitation de quelques heures, on peut être sûr que la solution ne contient plus d'eau ni d'oxygène, car le naphthalène sodium est détruit instantanément par ces impuretés. On distille alors le tétrahydrofurane ainsi purifié dans le compartiment 1 de l'appareil représenté figure 2, dans lequel on a introduit quelques morceaux de sodium, du naphthalène et un petit barreau magnétique afin de pouvoir agiter la solution. On place du sodium dans l'ampoule 2 et on relie l'appareil au système de pompage par l'intermédiaire du rodage sphérique. On ferme l'appareil en A. La solution verte du naphthalène sodium est soigneusement dégazée ainsi que le sodium contenu en 2. On plonge alors le compartiment 1 dans l'azote liquide et on forme en 3 un film de sodium. L'appareil est scellé en B et C et le solvant passe de 1 en 3 par distillation sur paroi froide. La coloration verte se forme rapidement en 3 par suite de l'entraînement de naphthalène par les vapeurs du solvant. On scelle en D et on conserve le solvant en 3 jusqu'à son utilisation. L'appareil sera alors soudé en E sur le vase de polymérisation. Le joint fragile 4 permettra son introduction par distillation dans ce nouveau réceptient.

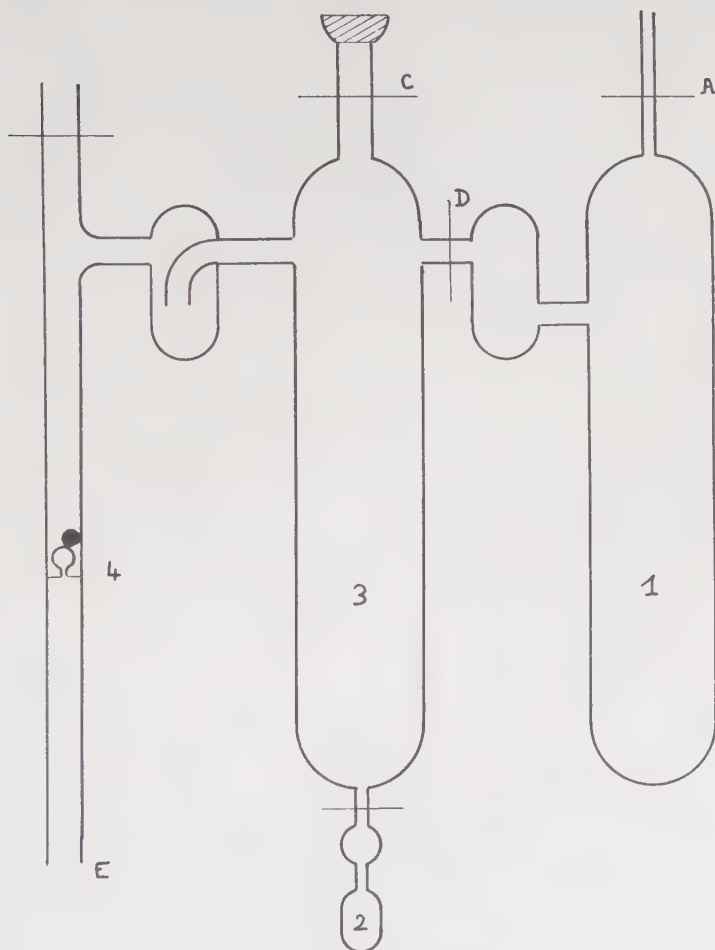


Figure 2 - Appareil de purification du solvant.

C - PREPARATION DE L'INITIATEUR -

Nous avons déjà décrit la technique utilisée [39]. La préparation de l'initiateur se fait dans deux appareils successifs (I) et (II). L'initiateur est purifié dans l'appareil (I) ; il est ensuite distribué dans des tubes gradués grâce à l'appareil (II) analogue à celui décrit par F. WENGER [46]. (Voir figure 3).

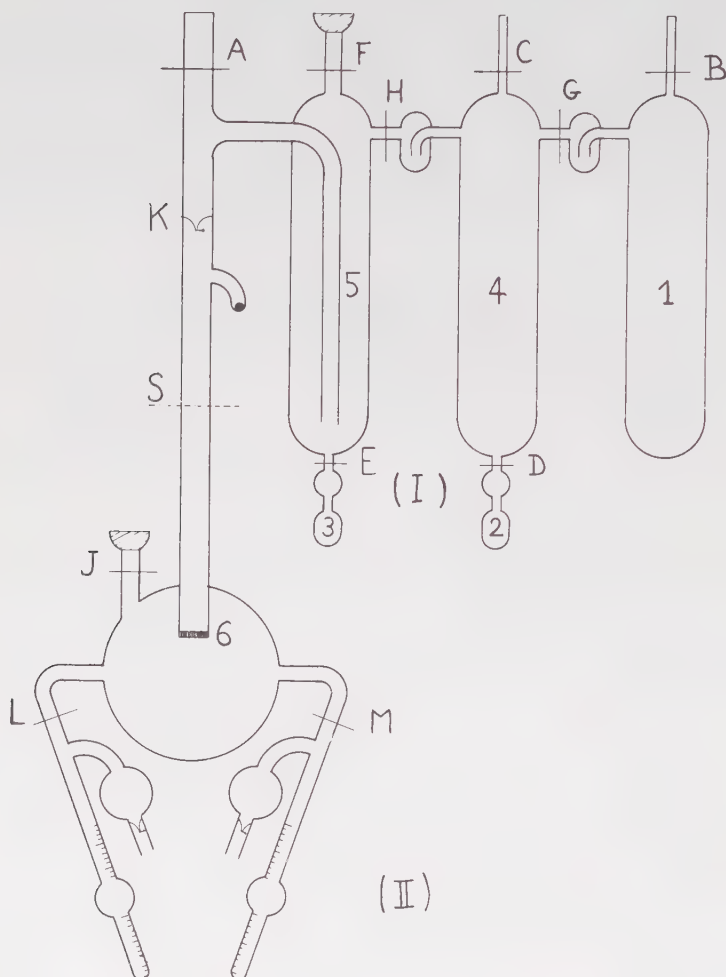


Figure 3 - Appareils I et II pour la préparation de l'initiateur.

On commence par fermer en A l'appareil (I) après l'avoir lavé et séché. Le tétrahydrofurane dont nous avons décrit les purifications préalables plus haut, est introduit par distillation en 1 sur du naphthalène et des morceaux de sodium. On introduit d'autre part du sodium en 2 et 3. Après formation de naphthalène sodium en 1, l'appareil (I) est relié au système de pompage par l'intermédiaire du rodage sphérique. On dégaze soigneusement la solution en 1 et le sodium en 2 et 3. On scelle en B et C. Puis après avoir congelé

le tétrahydrofuranne dans l'azote liquide, on forme en 4 et 5 un film de sodium distillé à partir de 2 et 3. L'appareil est scellé en D, E et F et le solvant est distillé de 1 en 4 où la coloration verte du naphthalène sodium se reforme instantanément par suite de l'entraînement du naphthalène. On scelle en G. La solution d'initiateur est à nouveau purifiée d'une manière semblable sur le film formé en 5. On scelle alors l'appareil en H.

Le récipient contenant le naphthalène sodium est soudé en S sur l'appareil distributeur (II). Après dégazage des parois sous vide poussé, on scelle en J et on casse le joint fragile K. La solution d'initiateur s'écoule dans l'appareil par siphonnage à travers une plaque de verre fritté 6 qui retient les particules de sodium. On rince soigneusement le tube qui se trouve au-dessus du verre fritté 6 en faisant distiller du tétrahydrofuranne et on place la solution d'initiateur dans la carboglace. On scelle alors un peu au-dessous de S. Cette solution est ensuite homogénéisée avant d'être distribuée dans 8 tubes gradués munis de joints fragiles. Chaque tube est scellé en L, M, etc. On a pris soin de faire distiller du tétrahydrofuranne pour rincer les tubes à l'endroit du scellement ; ceci afin d'éviter une décomposition de l'initiateur ; de même, on a maintenu le contenu des tubes à -78°C pour empêcher la pyrolyse du tétrahydrofuranne. L'emploi de tubes gradués de ce type permet d'utiliser un volume déterminé de catalyseur.

Le dosage d'un tube d'initiateur permet de connaître la concentration en naphthalène sodium de chacun des tubes.

La préparation de l'initiateur que nous venons de décrire est applicable d'une manière générale à tous les composés d'addition des métaux alcalins avec les hydrocarbures polycycliques. Nous avons préparé ainsi des solutions de biphényle sodium dans le tétrahydrofuranne. Nous avons purifié dans ce cas le solvant sur biphényle sodium en utilisant la méthode décrite au paragraphe B. D'autre part, nous avons préparé du naphthalène potassium. Le potassium est alors introduit seulement dans l'ampoule 3 de l'appareil (I).

D - DOSAGE DE L'INITIATEUR -

La réaction de l'initiateur avec le bromure d'éthyle, à la température ordinaire, donne du bromure de sodium, qui est dosé par la méthode de VOLHARD. Le bromure d'éthyle ne réagit pas avec la soude qui aurait pu se former lors de la préparation de l'initiateur. Cette méthode permet ainsi de connaître la quantité exacte de naphthalène sodium présente.

La figure 4 représente l'appareil utilisé pour le dosage de l'initiateur par le bromure d'éthyle. Après avoir noté le volume de la solution de catalyseur contenue dans le tube A, on fait passer cette solution dans la boule B. Puis on soude ce tube sur un vase réactionnel en C. D'autre part, on soude en H un tube contenant du bromure d'éthyle distillé. Après avoir dégazé les parois de l'appareil, on scelle en F. Puis on introduit le bromure d'éthyle en D en cassant le joint fragile h. On scelle ensuite en E. On casse alors le joint fragile G : les vapeurs de l'halogénure décolorent instantanément la solution de naphthalène sodium. Celle-ci s'écoule ensuite en D. Après évaporation du tétrahydrofuranne et du bromure d'éthyle en excès, le bromure de sodium est dosé par la méthode de VOLHARD.

Cette méthode de dosage s'applique aussi bien aux autres initiateurs comme le naphthalène potassium ou le biphényle sodium.

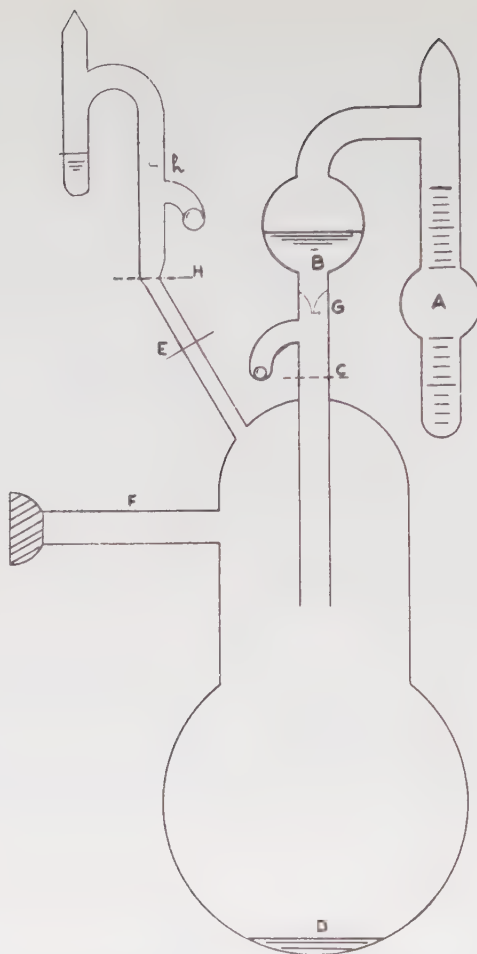
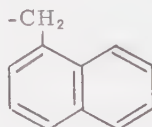


Figure 4 - Appareil pour le dosage de l'initiateur.

E - REACTIFS DE TERMINAISON DES POLYSULFURES "VIVANTS" -

Au début de notre travail, nous avons mis en communication avec l'air les solutions de polysulfures "vivants". Nous avons constaté que les fonctions thiolate terminales s'oxydaient très rapidement en formant des liaisons disulfure, ce qui entraîne un très fort accroissement des masses moléculaires comme nous l'expliquerons plus en détail dans le chapitre V. Par la suite, nous avons fait réagir l'acide chlorhydrique, le bromure d'éthyle ou le chloro-1 méthyl-naphtalène sur les extrémités des chaînes macromoléculaires. Le premier donne des fonctions thiol moins oxydables. Les deux derniers composés conduisent à la fixation de groupements éthyle ou naphthyl-1 méthyle :



Ces réactifs sont stockés dans des tubes munis de joints fragiles après avoir été dégazés et scellés sous vide poussé.

a) Nous avons utilisé une solution d'acide chlorhydrique dans un mélange eau-tétrahydrofurane.

b) Le bromure d'éthyle est redistillé avant d'être introduit dans le tube.

c) Le chloro-1 méthyl-naphtalène employé a été redistillé au préalable sous pression réduite. Les tubes contenant ce composé sont stockés à l'abri de la lumière afin d'éviter une décomposition photochimique rapide.

F - DEROULEMENT D'UNE POLYMERISATION -

La figure 5 représente l'appareil de polymérisation. On soude sur cet appareil les différents tubes contenant le monomère (B et C), l'initiateur (D), le solvant (E) et les réactifs de terminaison des chaînes (F, G et H).

Le récipient de polymérisation A est plongé dans un vase Dewar transparent à fond plat M qui permet d'utiliser un barreau aimanté recouvert de verre K et un agitateur magnétique N. Il est en communication avec le vide d'une pompe à diffusion par le rodage 1. Après un dégazage des parois durant plusieurs heures, avec chauffage à la flamme, l'appareil est scellé en L sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure. On casse le joint fragile e du solvant ; ainsi la pression à l'intérieur du vase réactionnel est égale à la tension de vapeur du tétrahydrofurane à la température ordinaire. On casse alors le joint fragile d et la solution de naphthalène sodium s'écoule dans l'appareil par un tube plongeant. Les parois de ce tube sont rincées en faisant distiller du tétrahydrofurane le long du parcours de la solution d'initiateur. On distille ensuite le solvant en refroidissant le vase à polymérisation dans un mélange alcool-carboglace. Lorsque la distillation est terminée, on scelle l'appareil en O.

On introduit alors le monomère en phase gazeuse par distillation, en cassant le joint fragile b ou c et en maintenant une agitation énergique grâce au barreau aimanté K. Lorsqu'on emploie des monomères vinyliques comme le styrolène qui se polymérise très rapidement à basse température, on utilise un appareil légèrement modifié : le tube plongeur par lequel arrive le monomère comporte une gaine remplie d'huile de silicone que l'on chauffe à l'aide d'une résistance. Ce dispositif permet de faire arriver le monomère à l'état de vapeur dans la solution. On évite ainsi la formation de gouttes peu propices à l'obtention de polymères isomoléculaires.

En ce qui concerne les sulfures, l'amorçage de la polymérisation est réalisé vers -70°C . La décoloration de la solution verte de naphthalène sodium est instantanée. Les épisulfures sont distillés entièrement à cette température. Il n'y a pas de polymérisation au-dessous de 0°C pour les sulfures d'éthylène et de propylène. On laisse la solution se réchauffer et l'on constate une polymérisation aux environs de la température ordinaire. Au bout d'une heure, le rendement en polymère est quantitatif. On fait une prise de la solution en versant le volume désiré dans l'ampoule J par exemple, et l'on rince l'endroit à sceller P en faisant distiller du tétrahydrofurane qui dissout la mince couche de polymère déposée sur les parois. On scelle en P après avoir refroidi les deux parties A et J à -78°C . On casse ensuite le joint fragile f, ce qui permet d'introduire l'agent de terminaison dans la solution de polymère contenue en J.

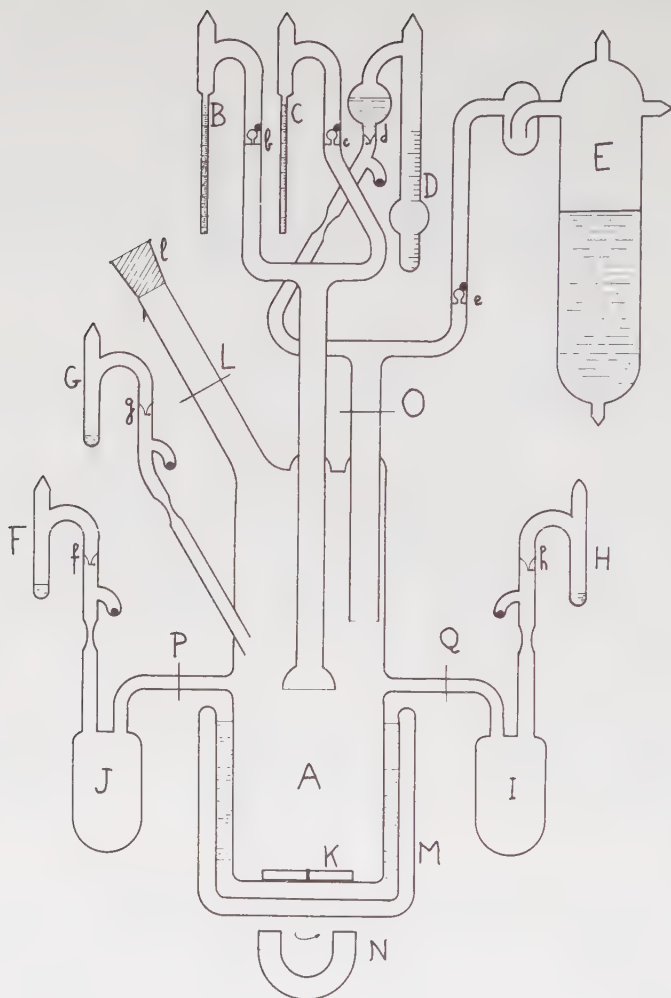


Figure 5 - Appareil de polymérisation.

Une nouvelle quantité de monomère peut-être introduite par distillation, en cassant le joint fragile c. Il est possible de faire une prise de la solution une fois la polymérisation achevée. Les joints fragiles h et g permettent d'introduire les réactifs de terminaison des polymères. Les solutions sont ensuite versées dans du méthanol et les polymères sont séchés sous vide poussé.

Cet appareil peut servir également à l'étude des copolymérisations si les ampoules B et C contiennent des monomères différents.

G - MESURES DES MASSES MOLECULAIRES -

Nous avons déterminé les masses moléculaires des polysulfures de propylène par différentes méthodes :

1/ Diffusion de la lumière :

Le solvant utilisé est le benzène dans lequel l'incrément d'indice dn/dc du polysulfure de propylène a une valeur convenable ($dn/dc = 0,0935 \pm 0,0015$ à 25°C). Les mesures ont été effectuées sur un appareil SOFICA. Les masses moléculaires moyennes en poids sont déterminées en traçant les diagrammes de ZIMM. Nous avons également utilisé la méthode de DEBYE qui nous a donné des résultats identiques.

2/ Dosage spectrophotométrique des groupements terminaux :

Nous avons fait réagir le chloro-1 méthylnaphtalène sur certains échantillons. L'excès de réactif (200 fois la quantité stoechiométrique) est éliminé par dissolutions du polymère dans le chloroforme et précipitations répétées par le méthanol jusqu'à ce qu'on obtienne une absorption constante des solutions chloroformiques de polysulfure dans l'ultra violet. Les mesures ont été faites sur un spectrophotomètre enregistreur CARY 15.

3/ Osmométrie :

Nous avons fait des mesures sur un échantillon en utilisant le benzène comme solvant. L'osmomètre employé est du type PINNER et STABIN, équipé de membranes "Pecel 600 grade". L'erreur est au maximum égale à 5 % pour des échantillons isomoléculaires.

Nous avons appliqué la technique expérimentale de purification des réactifs et de polymérisation que nous venons de décrire à l'étude des sulfures d'éthylène et de propylène. Nous avons examiné leur homopolymérisation par le naphtalène sodium, puis nous avons préparé quelques copolymères séquencés.

CHAPITRE IV

HOMOPOLYMÉRISATION DU SULFURE D'ÉTHYLÈNE

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES -

Nous n'avons pas purifié le sulfure d'éthylène sur films de sodium en raison de sa trop grande réactivité. Nous avons utilisé le tamis moléculaire et l'hydrure de calcium pour éliminer les traces d'humidité dans un appareil entièrement scellé sous vide, analogue à celui déjà décrit plus haut. L'amorçage est effectué à -50°C : il y a décoloration instantanée du naphthalène sodium. La polymérisation ne se produit qu'aux environs de la température ordinaire. La solution se prend en masse blanche gélatineuse au bout de 24 heures, le polymère formé est précipité dans le méthanol. Il est ensuite séché sous vide poussé. Nous n'avons pas employé ici de réactif de terminaison de chaîne.

Nous avons effectué d'autre part une polymérisation du sulfure d'éthylène avec l'éthérate de fluorure de bore comme catalyseur, en solution dans le chlorure de méthylène, à la température ordinaire. Ceci afin de comparer les échantillons obtenus anioniquement et cationiquement.

B - RESULTATS -

Les résultats de quelques expériences sont indiqués dans le Tableau III ci-après.

TABLEAU III

Polymérisation du sulfure d'éthylène

Echantillons	Catalyseurs	Poids de sulfure d'éthylène (g)	moles de catalyseur	Volume de solvant (ml)	Point de fusion du polysulfure ($^{\circ}\text{C}$)
			moles de monomère		
S E 1	BF_3 , Et_2O	5	0,02	30	192 - 195
S E 2	naphthalène sodium	8	0,004	200	208 - 210
S E 3	naphthalène sodium	34,3	0,0002	350	209 - 210

L'analyse d'un échantillon de polysulfure d'éthylène a donné les valeurs suivantes :

Calculé % : C = 39,9 ; H = 6,7 ; S = 53,3

Trouvé % : C = 39,5 ; H = 6,8 ; S = 52,6

Les polymères du sulfure d'éthylène se présentent sous la forme d'une poudre blanche insoluble à la température ordinaire dans un très grand nombre de solvants. L'acide nitrique les dégrade à froid. Ils sont solubles dans certains solvants à chaud comme l'acide dichloroacétique à 135°C, le sulfoxyde de diméthyle à 170°C, l'orthodichlorobenzène à 180°C et la tétraline à 200°C.

D'autre part, si l'on examine les différents points de fusion donnés dans la littérature pour les polysulfures d'éthylène, on constate qu'ils sont tous inférieurs à ceux que nous avons trouvés. La valeur maximale donnée par M. OHTA [22] est 180°C pour un polymère obtenu par réaction de la soude sur le sulfure d'éthylène. J. LAL [37] indique un point de fusion de 187-190°C pour un polysulfure préparé par polycondensation du dibromo-1, 2 éthane avec le sulfure de sodium. Ceci montre que nos échantillons possèdent une masse moléculaire bien plus élevée.

Il est vraisemblable que le sulfure d'éthylène est polymérisé par le naphthalène sodium sans réaction de terminaison. En effet, les rendements en polymère sont quantitatifs et d'autre part, nous avons pu préparer des copolymères séquencés en ajoutant du sulfure d'éthylène à une solution de polysulfure de propylène "vivant" : nous avons constaté l'absence d'homopolymère du sulfure d'éthylène dans le copolymère séquencé comme nous l'expliquons au chapitre VI. Dans le cas où nous aurions donc des polysulfures d'éthylène "vivants", les masses moléculaires moyennes en nombre théoriques des polymères S E 2 et S E 3 seraient respectivement égales à 30.000 et à 600.000.

C - ETUDE AUX RAYONS X -

1/ Diagramme de DEBYE-SCHERRER :

L'insolubilité du polysulfure d'éthylène est probablement due à sa forte cristallinité. Plusieurs clichés de diffraction de rayons X effectués sur des poudres (clichés de DEBYE-SCHERRER) montrent un ensemble de raies nettes. Toutefois sur certains d'entre eux, nous avons observé des raies fines, plus ou moins ponctuées qui proviennent de traces de catalyseur. En effet, elles disparaissent pour des échantillons où l'on a employé comme catalyseur l'éthérate de fluorure de bore à la place du naphthalène sodium. Sur un cliché de DEBYE-SCHERRER, chaque raie correspond à une famille de plans parallèles dans le réseau cristallin. L'application de la loi de BRAGG donne l'équidistance d des différents plans réticulaires. Nous avons trouvé les résultats suivants exprimés en Angströms : $4,2_6$; $3,6_2$; $3,3_7$; $2,6_4$; $2,3_1$; $2,1_3$; $2,0_0$; $1,8_1$; $1,6_6$ et $1,6_2$ (figure 6).

2/ Diagramme de fibre :

On ne peut pas déduire directement la maille du réseau cristallin à partir de ces données. Pour les systèmes cristallins qui possèdent une symétrie élevée, les relations entre les équidistances des plans réticulaires et les dimensions de la maille, établies d'après des considérations géométriques, sont simples.

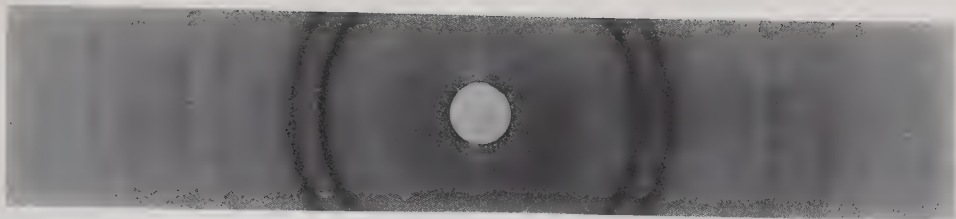


Figure 6 - Diagramme de poudre - Chambre Debye-Scherrer.

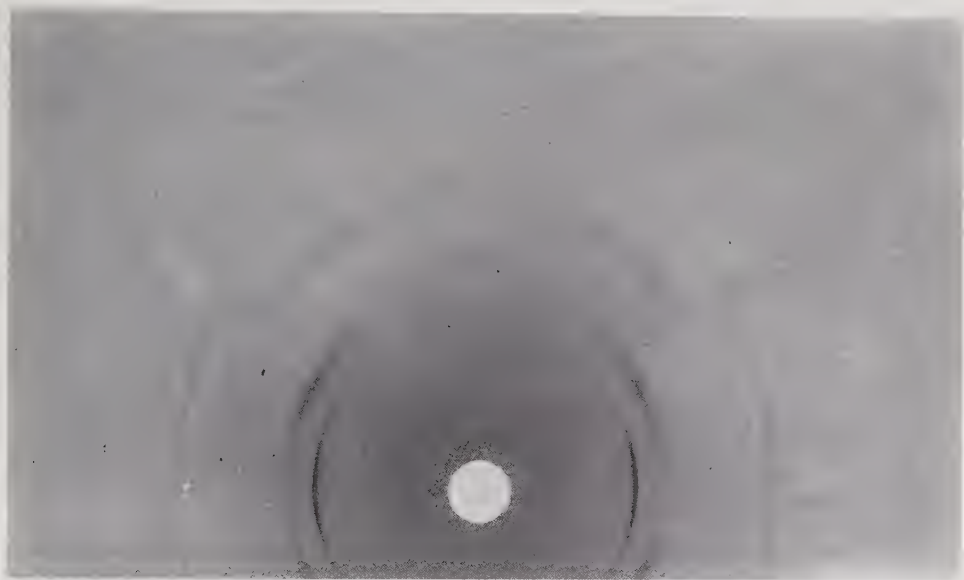


Figure 7 - Diagramme de fibre - Chambre cylindrique.

En faisant varier les indices $h k l$ des plans réticulaires, on a pu construire des abaques pour les réseaux quadratique et hexagonal. Sur un des axes de coordonnées, on porte $\log d_{hkl}$ et sur l'autre le rapport c/a des côtés de la maille. Le réseau cubique est un cas particulier du réseau quadratique où $c = a$. Nous avons repéré sur une bandelette les logarithmes des distances réticulaires trouvées et nous l'avons fait glisser parallèlement à l'axe des $\log d$ sur les abaques de C.W. BUNN [47]. Le problème consiste à chercher s'il existe une position de la bandelette pour laquelle toutes les valeurs des $\log d$ coïncident exactement avec les intersections des courbes de l'abaque avec la bandelette. On pourra alors lire sur l'abaque les indices hkl des plans réticulaires d'équidistance d ainsi que le rapport c/a des côtés de la maille. Nous avons trouvé plusieurs positions possibles de la bandelette sur les abaques des réseaux quadratique et hexagonal qui conduisent à des indices simples et qui correspondent donc à des mailles petites.

Pour lever cette ambiguïté, il est indispensable d'effectuer un cliché de fibre. Dans un cliché de DEBYE-SCHERRER, les cristallites possèdent absolument toutes les orientations possibles. Si l'on arrive à orienter ces cristallites suivant un axe en étirant une fibre de polymère et si ensuite on

envoie un faisceau de rayons X perpendiculairement à cet axe, on obtiendra un cliché qui sera du même type que celui donné par un monocristal tournant autour d'un axe principal.

Il est facile d'expliquer que les rayons diffractés vont donner des taches réparties sur des strates équidistantes si l'on emploie une chambre cylindrique. La période de fibre peut s'obtenir très simplement à partir d'un tel cliché en mesurant l'équidistance des strates. Les taches qui se trouvent sur l'équateur proviennent de rayons diffractés sur des plans d'indices $hk0$. Celles qui sont sur la première et la deuxième strate ont pour indices $hk1$ et $hk2$ s'il n'y a pas d'extinctions systématiques. D'autre part, les taches situées sur le méridien sont indexées $h00$.

On voit donc que ce cliché de fibre peut permettre de fixer certains indices et peut-être de déterminer la maille vraie du réseau, c'est-à-dire rappelons-le, la plus petite maille qui ait la symétrie correcte et qui satisfasse à toutes les réflexions des rayons X.

Le crin de polymère est obtenu à partir de la poudre introduite dans une filière constituée par un tube de verre épais terminé par un capillaire de 1 mm de diamètre. Le polymère ainsi que la filière sont maintenus sous vide en présence d'anhydride phosphorique pendant douze heures afin de maintenir des conditions aussi anhydres que possible. Au moment de l'extrusion, l'ensemble est mis en communication avec de l'azote sous pression ; d'autre part, l'extrémité du corps de la filière est gainée d'une résistance chauffante. Ce montage a permis d'opérer à 220°C avec une suppression de l'ordre du kilogramme/cm². L'emploi d'azote réduit la dégradation du polymère. L'orientation de la fibre est obtenue par un étirage manuel à la sortie du capillaire ; la trempe à l'air est suffisante pour conserver l'orientation et la cristallinité conférées lors de l'opération.

La figure 7 représente le diagramme de fibre obtenu avec une chambre cylindrique. Nous observons des petits arcs et non les taches ponctuelles que l'on devrait avoir si l'orientation était parfaite. Toutefois, celle-ci est suffisante pour nous permettre de déduire à quelle catégorie appartiennent les interférences. La tache qui correspond à la distance réticulaire de $3,3 \text{ \AA}$ se trouve située sur le méridien et sur la deuxième strate : elle est indexée 002. Or parmi toutes les indexations possibles trouvées sur les abaques de BUNN, une seule comporte l'indice 002. Les autres sont donc à rejeter. Nous constatons une parfaite coïncidence entre la succession des indices de MILLER de cette indexation et celle déterminée sur le diagramme de fibre.

3/ Structure du polysulfure d'éthylène :

Nous avons trouvé que le réseau cristallin du polysulfure d'éthylène appartenait au système hexagonal. Les indices de MILLER des plans réticulaires qui ont donné lieu à des réflexions sont indiqués dans le Tableau IV :

TABLEAU IV

Structure cristalline du polysulfure d'éthylène.

Indices de Miller	Intensité	d (Å°)	Indices de Miller	Intensité	d (Å°)
100	F	4,2 ₆	200	f	2,1 ₃
101	F	3,6 ₂	103	m	2,0 ₀
002	tf	3,3 ₇	202	m	1,8 ₁
102	m	2,6 ₄	113	f	1,6 ₆
111	m	2,3 ₁	210	f	1,6 ₂
Système hexagonal : a = 4,9 ₂ Å° ; c = 6,7 ₄ Å°					

On a lu sur les abaques de BUNN le rapport c/a des côtés de la maille. D'autre part, la longueur c de la maille qui est parallèle à l'axe de fibre est donnée directement par la distance entre les strates. La maille est donc hexagonale de côté $a = 4,9_2$ Å°, la période de fibre trouvée expérimentalement étant de $6,7_4$ Å°. Nous avons comparé cette longueur à la distance théorique calculée du motif monomère si l'on développe la chaîne macromoléculaire dans un plan. Cette dernière a pour valeur $4,1_2$ Å° en adoptant les données suivantes :

C - C - C : $1,5_4$ Å° et $109^\circ 25'$

C - S - C : $1,8_2$ Å° et 100°

On constate que la chaîne macromoléculaire n'est pas en pleine extension et qu'il y a deux motifs monomères le long de l'axe c .

Il est intéressant de comparer la maille trouvée à celle du polyéthylène. Celle-ci est orthorhombique et caractérisée par les paramètres suivants :

$a = 4,9_3$ Å° ; $b = 7,4_0$ Å° ; $c = 2,5_3$ Å°

On peut déduire de la maille hexagonale du polysulfure d'éthylène, une maille orthorhombique de type C. Le côté de cette dernière ne diffère que de $1,1_3$ Å° du côté b de la base dans le cas du polyéthylène. Le paramètre a du polyéthylène se retrouve pratiquement dans la maille du polysulfure d'éthylène.

CHAPITRE V

HOMOPOLYMERISATION DU SULFURE DE PROPYLENE

A - EXISTENCE DE POLYMERES "VIVANTS" -

Lorsque l'on introduit du sulfure de propylène dans une solution de naphthalène sodium dans le tétrahydrofurane à -70°C , il se produit une décoloration instantanée : la réaction d'amorçage est donc très rapide. Par contre, il faut revenir à la température ordinaire pour constater la formation de polymère. Le rendement en polysulfure est quantitatif au bout d'une heure environ. Nous avons montré que le sulfure de propylène donnait des "polymères vivants", c'est-à-dire que les extrémités des macromolécules demeurent actives et qu'il n'y a pas de réaction de transfert au monomère. Si l'on ajoute une nouvelle quantité de monomère, la masse moléculaire croît proportionnellement à cette quantité. Ceci a été vérifié de la manière suivante : nous avons polymérisé une certaine quantité de sulfure de propylène et nous avons isolé une partie de la solution. Ensuite, nous avons ajouté une nouvelle quantité de monomère à la solution restante. Les masses moléculaires de ces polymères ont été mesurées et comparées aux masses théoriques.

C'est M. SZWARC [1] qui, en 1956, a montré qu'il n'y avait pas de réaction de terminaison lorsqu'on utilisait le naphthalène sodium comme initiateur de la polymérisation anionique du styrolène. La masse moléculaire croît par une nouvelle addition de monomère et le degré de polymérisation moyen en nombre est donné par la relation suivante :

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]}{\frac{1}{2} [C]} \quad (10)$$

dans laquelle $[M]$ et $[C]$ représentent les concentrations molaires du monomère et de l'initiateur. Dans le cas des monomères vinyliques, l'amorçage résulte d'un transfert électronique suivi d'une dimérisation des ions radicaux formés ; la propagation s'effectue sur des bicarbanions.

Pour l'oxyde d'éthylène, nous avons vu dans le premier chapitre que l'amorçage se produisait différemment. Cependant, il faut également deux molécules d'initiateur pour former une macromolécule. Dans tous les cas connus de polymérisation sans terminaison amorcées par le naphthalène sodium, le degré de polymérisation moyen en nombre est donc donné par la relation (10).

En ce qui concerne le sulfure de propylène, on peut envisager soit un mécanisme analogue à celui qui a été établi par DUDEK [11] pour l'oxyde d'éthylène, soit une réaction par transfert électronique comme pour les dérivés

vinyliques. Mais dans les deux cas, la relation (10) donne le degré de polymérisation théorique. Nous avons donc calculé toutes les masses moléculaires moyennes en nombre théoriques en utilisant cette équation. Si l'on tient compte de l'erreur sur les dosages de catalyseur et sur les volumes, la précision est de 4 % pour les polymères obtenus à la suite d'une première addition de monomère et de 8 % pour ceux qui proviennent d'une nouvelle addition de sulfure de propylène à une solution de polysulfure.

Nous avons d'autre part déterminé, par diffusion de la lumière les masses moléculaires moyennes en poids de ces polymères.

Le tableau V indique les résultats de deux expériences dans lesquelles les échantillons A représentent les polymères obtenus après une première addition de monomère. Les échantillons B sont les polysulfures obtenus après une nouvelle addition de sulfure de propylène aux solutions de polymère A. Nous constatons une bonne concordance entre les masses moléculaires calculées et mesurées. Il est donc possible d'atteindre par cette méthode de polymérisation des masses moléculaires aussi grandes que l'on veut.

TABLEAU V

Masses moléculaires moyennes en nombre et en poids des polymères du sulfure de propylène.

Expériences	Echantillons	$\overline{M}_n$ calculée	$\overline{M}_p$
H P III	A	113.000	123.000
	B	174.000	190.000
H P VI	A	129.000	147.000
	B	315.000	320.000

Ces polymères se présentent sous la forme d'élastomères incolores.

B - ISOMOLECULARITE DES POLYMERES -

La distribution des masses moléculaires dépend essentiellement du rapport des vitesses d'amorçage et de propagation. Un polymère sera sensiblement isomoléculaire si toutes les macromolécules commencent à croître en même temps, ce qui est réalisé si la vitesse d'amorçage est très grande vis-à-vis de la vitesse de propagation. D'autre part, il faut évidemment que la dépolymérisation soit négligeable pendant la durée de la réaction. Ces conditions se trouvent satisfaites dans notre système pour lequel nous pouvons effectuer l'amorçage à une température suffisamment basse pour que la propagation soit négligeable et ensuite élever la température pour que la polymérisation se produise. A -70°C l'amorçage de la polymérisation du sulfure de propylène par le naphthalène sodium est instantané mais la propagation est nulle à cette température : nous n'avons pas recueilli de polymère après avoir laissé la solution à -70°C pendant trois heures. Il faut remonter au voisinage de la température ordinaire pour que se produise la propagation.

Le tableau VI résume différentes mesures effectuées sur quelques polymères. Nous avons calculé l'indice d'hétérogénéité : $\overline{M}_p/\overline{M}_{n_{th}}$, dans chacun des cas, et nous constatons qu'il est toujours voisin de l'unité.

TABLEAU VI

Indice d'hétérogénéité des polysulfures de propylène

Echantillons	$\overline{M}_n$ théorique	$\overline{M}_p$	$\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_{n_{th.}}}$
H P I A	79.000	95.000	1,20
H P II A	180.000	192.000	1,06
H P III A	113.000	123.000	1,09
H P III B	174.000	190.000	1,09
H P III C	174.000	180.000	1,06
H P IV A	73.000	89.000	1,22
H P IV B	257.000	254.000	0,99
H P V A	230.000	241.000	1,05
H P VI A	129.000	147.000	1,14
H P VI B	315.000	320.000	1,02
H P VI C	315.000	294.000	0,93
H P VII A(a)	93.000	92.000	0,99
H P VII B(a)	93.000	110.000	1,18

(a) ces deux échantillons ont été préparés en utilisant le naphthalène potassium comme catalyseur.

En fait, l'indice d'hétérogénéité réel des polymères devrait être obtenu en faisant le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids du polymère à la masse moléculaire moyenne en nombre réelle et non théorique. Nous avons constaté que cet indice réel était très légèrement inférieur à l'indice théorique.

Ceci a été vérifié par une mesure directe de la masse moléculaire moyenne en nombre de l'échantillon HP VI A par osmométrie. Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU VII

Comparaison des indices d'hétérogénéité théorique et réel.

Echantillon	$\overline{M}_{n_{th.}}$	$\overline{M}_{n_{os.}}$	$\overline{M}_p$	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_{n_{th.}}}$	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_{n_{os.}}}$
H P VI A	129.000	131.000	147.000	1,14	1,12

Nous pouvons indiquer que cette polymérisation a été effectuée sur une quantité assez importante de monomère (10 g) et que l'échantillon obtenu ne présente pas une très bonne isomolécularité. D'une façon générale, les autres polymérisations ont été effectuées avec 4 à 5 g de sulfure de propylène et nous avons utilisé des quantités de solvant qui varient de 300 à 400 ml.

D'autre part, nous avons utilisé le naphthalène potassium dans l'expérience HP VII. L'amorçage se produit à -70°C en quelques minutes ; la propagation est plus rapide qu'avec le naphthalène sodium. Elle se produit vers -20°C . La taille du cation a la même influence que dans le cas de l'oxyde d'éthylène ou de l'octaméthyltétrasiloxane : lorsqu'elle croît, la vitesse de propagation augmente. Les indices d'hétérogénéité des polymères ainsi préparés sont du même ordre de grandeur que ceux des polysulfures de propylène obtenus avec le naphthalène sodium.

C - REACTIONS DES GROUPEMENTS TERMINAUX DES POLYSULFURES -

Il est bien connu que les fonctions thiolate s'oxydent très rapidement à l'air en milieu basique. Nous l'avons vérifié de la manière suivante : nous avons divisé une solution de polysulfure de propylène "vivant" en deux parties. Sur la première partie, nous avons fait réagir le chloro-1 méthyl-naphthalène qui possède un atome de chlore très réactif et dont le reste de la molécule est un groupement chromophore. Nous avons mis la seconde partie de la solution de polymère en contact avec l'air. Nous constatons un accroissement très net de la masse moléculaire de ce deuxième échantillon par suite de la formation de liaisons disulfure entre les macromolécules (voir Tableau VIII, expériences HP I et HP II).

Nous avons essayé aussi l'acide chlorhydrique en milieu eau-tétrahydrofuranne et observé qu'il ne se produisait pas d'oxydation des groupements terminaux thiol formés.

Nous avons polymérisé le sulfure de propylène par le naphthalène potassium (expérience HP VII) et comparé l'acide chlorhydrique et le bromure d'éthyle comme agents de terminaison des chaînes. Ce dernier réactif empêche également l'oxydation des fonctions thiolate par suite de la fixation quantitative de groupements éthyle sur les extrémités des macromolécules.

Plusieurs essais nous ont montré quelles étaient les conditions les meilleures pour avoir une réaction totale entre les dérivés halogénés et les fonctions thiolate : il faut employer un excès de réactif et le laisser réagir pendant quelques heures à la température ordinaire. Un chauffage à des températures supérieures à 70°C provoque une dégradation des polymères.

Les résultats de quelques expériences sont indiqués dans le Tableau VIII.

TABLEAU VIII

Masses moléculaires moyennes après différentes conditions de terminaison des polymères.

Echantillons	Conditions de terminaison des polymères	$\overline{M}_{n_{th.}}$	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_{n_{u.v.}}$
HP I A	chlorométhylnaphtalène à 70°C pendant 10 heures.	79.000	95.000	86.000
HP I B	air	79.000	250.000	
HP II A	chlorométhylnaphtalène à froid pendant 24 heures.	180.000	192.000	
HP II B	air	180.000	460.000	
HP III A	chlorométhylnaphtalène à froid pendant 24 heures.	113.000	123.000	156.000
HP III B	idem	174.000	190.000	173.000
HP IV A	chlorométhylnaphtalène à 70°C pendant 10 heures.	73.000	89.000	
HP IV B	acide chlorhydrique	257.000	254.000	
HP V A	idem	230.000	241.000	
HP V B	chlorométhylnaphtalène à 80°C pendant 15 heures.	230.000	70.000	
HP VI A	chlorométhylnaphtalène à froid pendant 24 heures.	129.000	147.000	155.000
HP VI B	idem	315.000	320.000	311.000
HP VI C	chlorométhylnaphtalène à 41°C pendant 4 heures.	315.000	294.000	311.000
HP VII A	bromure d'éthyle	93.000	92.000	
HP VII B	acide chlorhydrique	93.000	110.000	

Nous avons dosé les groupements terminaux des polysulfures de propylène obtenus après réaction avec le chloro-1 méthyl naphtalène. Nous avons mesuré l'absorption de ces groupements en compensant l'absorption qui provient de la chaîne proprement dite dans la région du maximum d'absorption. Pour cela, nous avons mis en solution dans le chloroforme deux quantités égales de polymères : l'un terminé par réaction avec le chloro-1 méthyl naphtalène (I), l'autre terminé par réaction avec l'acide chlorhydrique ou avec

l'air (II), et nous avons effectué des mesures en prenant cette deuxième solution comme solution de référence. La différence entre le spectre d'absorption du polymère (I) et celui du polymère (II) représente le spectre d'absorption des groupements terminaux. Celui-ci présente de grandes analogies avec le spectre du méthyl-1 naphthalène dans le chloroforme. Pour ce dernier dérivé, nous avons trouvé les résultats suivants :

$$\lambda_{\text{max.}} = 284 \text{ m}\mu \quad ; \quad \epsilon_{\text{max.}} = 6.000$$

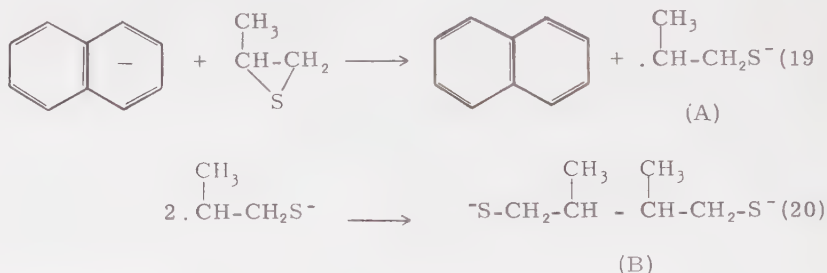
Les spectres des groupements terminaux des polysulfures présentent un maximum d'absorption à 287 m μ . Nous avons pris pour ϵ de référence la valeur du coefficient d'absorption obtenue pour le méthyl-1 naphthalène. Nous avons déterminé les masses moléculaires moyennes en nombre de quelques polymères en supposant que les macromolécules comportent un groupement naphthalénique à chaque extrémité.

Le chloro-1 méthyl-naphthalène doit être exempt d'acide chlorhydrique, car celui-ci réagit également avec les fonctions thiolate terminales des polysulfures de propylène. D'autre part, les résultats des mesures varient au cours du temps par suite d'une dégradation lente des polymères. Les résultats sont indiqués dans le Tableau VIII.

Nous estimons que les erreurs sur la détermination des masses moléculaires par cette méthode sont de l'ordre de 10 %. La concordance observée dans le Tableau VIII entre les masses trouvées ainsi et les masses théoriques confirme cependant le mécanisme que nous avons envisagé.

D - MECANISME DE LA POLYMERISATION -

M. SZWARC [1] a proposé un mécanisme de transfert électronique pour expliquer l'amorçage du styrolène et des autres monomères vinyliques par le naphthalène sodium. Celui-ci peut-être envisagé dans le cas de l'amorçage du sulfure de propylène par le naphthalène sodium :

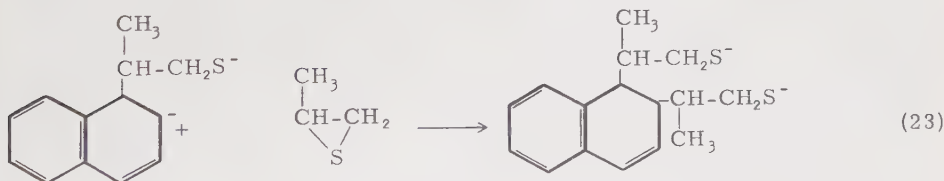
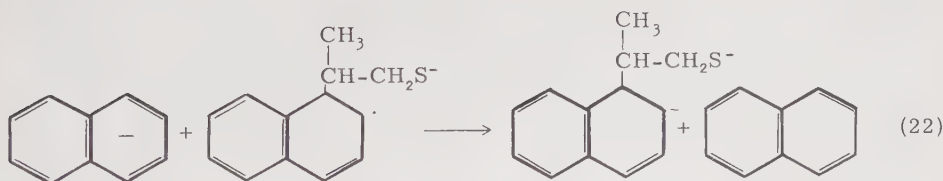
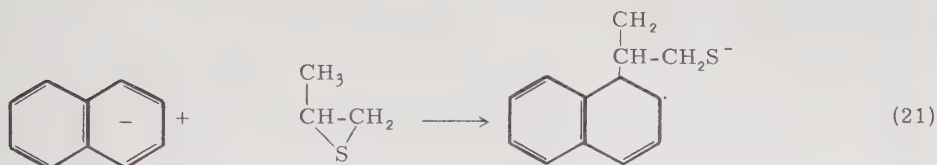


Un transfert électronique du naphthalène sodium au sulfure de propylène produirait l'ion radical (A) et du naphthalène ; il y aurait ensuite une dimérisation de l'espèce (A), donnant le bianion (B). La propagation s'effectuerait ensuite sur les deux extrémités thiolate de (B). D'après ce mécanisme, deux molécules d'initiateur sont utilisées pour la formation d'une macromolécule. Le degré de polymérisation moyen en nombre est égal à :

$$\frac{[M]}{\frac{1}{2} [C]} \quad (10)$$

où [M] et [C] représentent les concentrations molaires du monomère et de l'initiateur.

En ce qui concerne l'oxyde d'éthylène, nous avons vu au premier chapitre que DUDEK [11] avait proposé et vérifié le mécanisme comprenant tout d'abord une attaque nucléophile du monomère par l'ion radical naphthalène, suivie d'une réaction de transfert électronique d'une nouvelle molécule d'initiateur à l'ion radical résultant et enfin la fixation d'une deuxième molécule d'oxyde d'éthylène sur le dianion précédent. Si ce mécanisme se produit pour le sulfure de propylène, nous aurons les réactions suivantes :



Dans ce cas, le degré de polymérisation moyen en nombre est aussi donné par la relation (10).

Selon ce mécanisme, la moitié seulement du naphthalène sodium donne du naphthalène libre ; l'autre moitié est transformée en dihydronaphtalène substitué en 1-2 ou en 1-4, inclus au centre de chaque macromolécule de polysulfure. Tandis que dans le cas de l'amorçage par transfert électronique simple, la totalité du naphthalène sodium est convertie en naphthalène libre.

Pour déterminer le mécanisme d'amorçage de la polymérisation du sulfure de propylène par le naphthalène sodium, nous avons opéré de deux manières différentes : nous avons d'abord recherché la présence de dihydronaphtalène dans les échantillons de polymère ; d'autre part, nous avons dosé la quantité de naphthalène après l'amorçage.

1/ Recherche de groupements dihydronaphtaléniques dans le polysulfure de propylène :

Nous avons dû résoudre un certain nombre de problèmes :

a) Solvant utilisé :

Il faut trouver un solvant du polysulfure de propylène qui soit transparent dans la région d'absorption des dihydronaphtalènes, c'est-à-dire entre 250 m μ et 280 m μ . L'oxyde de propylène convient bien. La courbe (A) de la figure 8 représente l'absorption d'une cellule de 10 mm d'épaisseur contenant de l'oxyde de propylène pur. Nous avons donc utilisé ce solvant pour toutes les mesures spectrographiques.

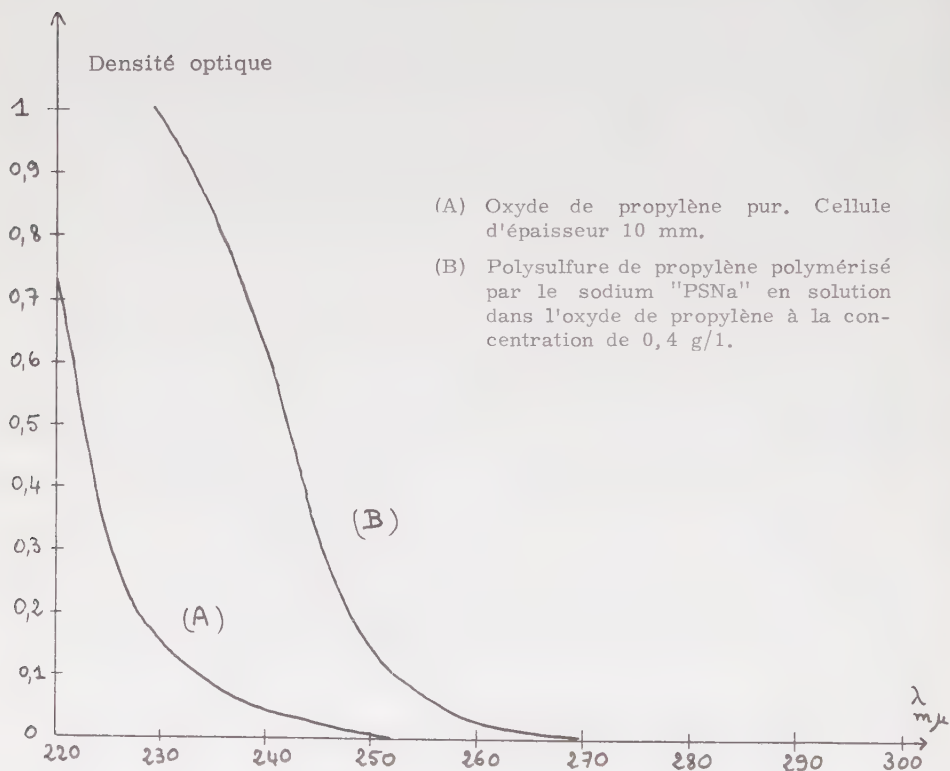


Figure 8 -

b) Absorption spécifique de la chaîne de polysulfure :

Nous avons tracé le spectre d'absorption d'une solution "PSNa" de polysulfure de propylène polymérisé par le sodium (concentration : 0,4 g/l). Il est représenté par la courbe (B) sur la figure 8. Nous voyons que l'absorption de la chaîne de polysulfure n'est pas négligeable dans la région de 250 à 270 m μ . Les coefficients d'absorption ϵ sont les suivants :

$$\epsilon_{250 \text{ m}\mu} = 48,1 \quad ; \quad \epsilon_{260 \text{ m}\mu} = 13 \quad ; \quad \epsilon_{270 \text{ m}\mu} = 5,2.$$

Il faudra donc compenser cette absorption si l'on veut déterminer l'absorption vraie due aux groupements dihydronaphtaléniques contenus dans le polymère à examiner. Nous avons donc toujours préparé une solution témoin "PSNa" de polysulfure de propylène polymérisé par le sodium possédant la même concentration que la solution de polymère à étudier. Puis, nous avons tracé une ligne de base en mettant la solution témoin dans les cuves de référence et de mesure ; ensuite, nous avons tracé le spectre d'absorption en remplaçant la solution témoin par la solution de polymère préparé par le naphthalène sodium. Ce spectre représente l'absorption provenant des groupements supplémentaires présents dans le polymère étudié.

c) Purification des polymères :

Il faut débarrasser le polysulfure de propylène, préparé par le naphthalène sodium, du naphthalène libre. Nous avons purifié l'échantillon par dissolutions dans le chloroforme puis reprécipitations successives dans le méthanol. Nous avons vérifié l'efficacité d'un tel traitement en purifiant ainsi une solution témoin "PSNa" dans laquelle nous avons introduit 20 % en poids de naphthalène par rapport au poids de polysulfure dissous. Au bout de cinq reprécipitations, l'absorption du naphthalène restant dans l'échantillon est négligeable ainsi qu'en témoigne la courbe (D) de la figure 9.

- (C) ----- Ligne de base obtenue en mettant la solution "PSNa" dans les deux cellules.
 (D) - - - - Absorption : solution II - solution I.
 (E) ——— Absorption : solution III - solution I.

Les solutions I, II et III contiennent la même concentration en polymère (4g/l).

I : Polysulfure de propylène polymérisé par le sodium : "PSNa".

II : Polysulfure de propylène polymérisé par le sodium contaminé avec du naphthalène et reprécipité 5 fois.

III : Polysulfure de propylène polymérisé par le naphthalène sodium (Mn théorique : 68.000).

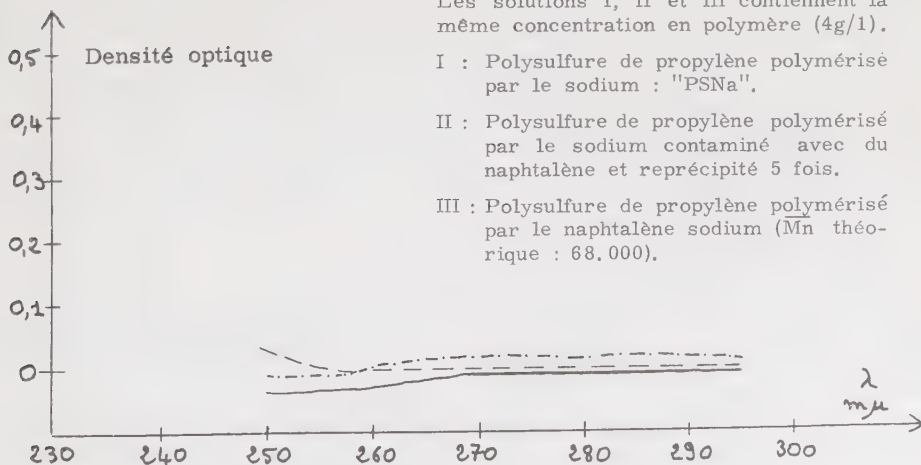


Figure 9 -

d) Relation entre la masse moléculaire du polymère et l'absorption des groupements dihydronaphtaléniques :

DUDEK a préparé des échantillons de polyoxyde d'éthylène en effectuant l'amorçage à la température ordinaire par le naphthalène sodium. Il a trouvé un maximum d'absorption à 262 mμ pour une solution aqueuse de polymère. Si D est la densité optique mesurée à cette longueur d'onde, l l'épaisseur de la cellule en cm, et γ la concentration en mole/l des groupements absorbants, le coefficient d'absorption ε sera donné par la relation de BEER :

$$\varepsilon = \frac{D}{l \gamma} \quad (24)$$

Si c est la concentration du polymère en g/l et M_n sa masse moléculaire moyenne en nombre, le nombre de macromolécules présentes dans la solution sera égal à c/M_n . Or, DUDEK a trouvé qu'il y avait un groupement dihydronaphtalénique par macromolécule, donc $\gamma = c/M_n$, et :

$$\varepsilon = \frac{M_n \cdot D}{l c} \quad (25)$$

La valeur du coefficient d'absorption ε correspondant au maximum situé à 262 mμ varie de $6,67 \cdot 10^3$ à $7,18 \cdot 10^3$ et $7,03 \cdot 10^3$ pour les polyoxydes d'éthylène suivant que l'on prend pour M_n les valeurs déterminées par cryoscopie, par infrarouge ou la valeur théorique. D'autre part, selon les échantillons de polymère, DUDEK a constaté des variations de ε qui sont dues aux variations du rapport des structures dihydronaphtaléniques substituées en 1-2 ou en 1-4. Ce rapport dépend en particulier de la température d'amorçage. Si l'amorçage est effectué à la température ordinaire, la proportion de structure 1-2 est de 60 % ; s'il est réalisé à -30°C, le pourcentage de structure 1-2 est d'environ 30 %. Il s'abaisse à 20 % lorsqu'on ajoute l'oxyde d'éthylène au naphthalène sodium à -80°C d'après SZWARC [6]. La valeur du coefficient ε décroît en même temps que la proportion de structure dihydronaphtalénique substituée en 1-2.

Nous avons préparé un échantillon de polysulfure de propylène amorcé par le naphthalène sodium à -70°C, possédant une masse théorique de 68.000. En admettant qu'il existe un rapport des structures dihydronaphtaléniques 1-2 et 1-4 analogue à celui trouvé par DUDEK pour un polyoxyde d'éthylène amorcé à la température ordinaire (c'est-à-dire 60 % de 1-2 et 40 % de 1-4), nous devrions observer un maximum vers 262 mμ correspondant à un coefficient d'absorption voisin de $6,67 \cdot 10^3$. Nous avons pris une concentration en polysulfure de propylène de 4 g/l ; la densité optique du maximum devrait donc être égale à 0,4.

La courbe (E) de la figure 9 représente l'absorption que nous avons observée pour cet échantillon. Il n'y a aucun maximum d'absorption. Nous pouvons donc conclure à l'absence de structure dihydronaphtalénique substituée en 1-2 dans une proportion variant de 100 à 60 %. Dans l'hypothèse d'une structure dihydronaphtalénique substituée uniquement en 1-4, la densité optique du maximum devrait être égale à 0,04. Il n'est pas possible de savoir dans ce cas si le polysulfure de propylène possède cette structure ou s'il est totalement exempt de dihydronaphtalène. Pour lever cette ambiguïté, il faudrait faire un spectre d'absorption sur une solution plus concentrée en polymère ou employer une cellule d'épaisseur plus grande, mais alors l'absorption

due à la chaîne du polysulfure deviendrait trop élevée. Une autre méthode consisterait à utiliser un polymère de masse moléculaire plus faible, mais dans ce cas, il est difficile d'extraire le naphthalène libre en totalité. Nous avons donc vérifié l'absence de dihydronaphtalène substitué en 1-4 par une voie indirecte.

2/ Dosage du naphthalène :

Nous avons dosé le naphthalène libre après avoir amorcé la polymérisation de 0,24 ml de sulfure de propylène par $2,07 \cdot 10^{-4}$ moles de naphthalène sodium en solution dans 40 ml de tétrahydrofuranne. La quantité de naphthalène sodium a été dosée spectrographiquement avant l'introduction de l'épisulfure. Nous avons retrouvé intégralement en fin de polymérisation la quantité de naphthalène correspondant au naphthalène sodium présent avant l'amorçage. D'autre part, nous avons fait un essai comparatif avec le méthacrylate de méthyle. Nous avons trouvé sensiblement la même quantité de naphthalène que dans le cas de la polymérisation du sulfure de propylène.

Nous avons utilisé un appareil (figure 10) composé d'une cellule de quartz A reliée à un ballon B de 100 ml muni d'un joint fragile C. Un tube de catalyseur est soudé au ballon B. D'autre part, un rodage sphérique permet de faire le vide dans l'appareil. Nous avons employé une cellule de 0,5 cm d'épaisseur dans laquelle nous avons introduit une cale de quartz D de 0,49 cm. Le chemin optique est donc de 0,01 cm. Après avoir dégazé soigneusement l'ensemble, on scelle en 1, puis on casse le joint fragile E et on fait couler la totalité du catalyseur dans le ballon B. Après avoir rincé le tube d'introduction, on scelle alors en 2, en plaçant le contenu de B à -78°C . On retourne ensuite l'appareil, la cale D s'introduit dans la cellule A. L'ensemble est disposé dans le logement de la cuve de mesure du spectrographe CARY 15. Nous avons tracé le spectre d'absorption du naphthalène sodium. La densité du maximum situé à $325 \text{ m}\mu$ nous a permis de connaître sa concentration. Par ailleurs, le coefficient d'absorption à cette longueur d'onde a été déterminé au laboratoire :

$$\epsilon_{325 \text{ m}\mu} = 13.000.$$

Nous avons trouvé une concentration de $5,17 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Nous avons ensuite soudé en 3 un tube en T dont une branche est reliée au système de pompage par un rodage sphérique et dont l'autre branche est soudée à un tube de monomère. Grâce à ce montage, nous avons introduit 0,24 ml de sulfure de propylène dans le ballon B. L'amorçage a été effectué à -40°C . Nous avons laissé l'ensemble se réchauffer jusqu'à la température ordinaire afin de favoriser la propagation. Nous avons ensuite ouvert le ballon à l'air et nous avons ajouté quelques gouttes de bromure d'éthyle. Le spectre d'absorption de la solution est identique à celui du naphthalène libre. L'absorption due aux chaînes de polysulfure est tout à fait négligeable entre 270 et $280 \text{ m}\mu$. La densité optique du maximum situé à $277 \text{ m}\mu$ est de 0,3 pour un chemin optique de 0,01 cm. D'autre part, nous avons tracé le spectre d'absorption d'une solution de concentration connue de naphthalène dans le tétrahydrofuranne. Nous avons trouvé 5.540 comme valeur du coefficient d'absorption à $277 \text{ m}\mu$. La quantité de naphthalène trouvée dans la solution de polysulfure de propylène correspond à une concentration de $5,41 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Celle-ci est légèrement supérieure à la quantité de naphthalène sodium mise en jeu. Ceci peut être dû

à la présence de faibles quantités de naphthalène libre dans la solution de naphthalène sodium.

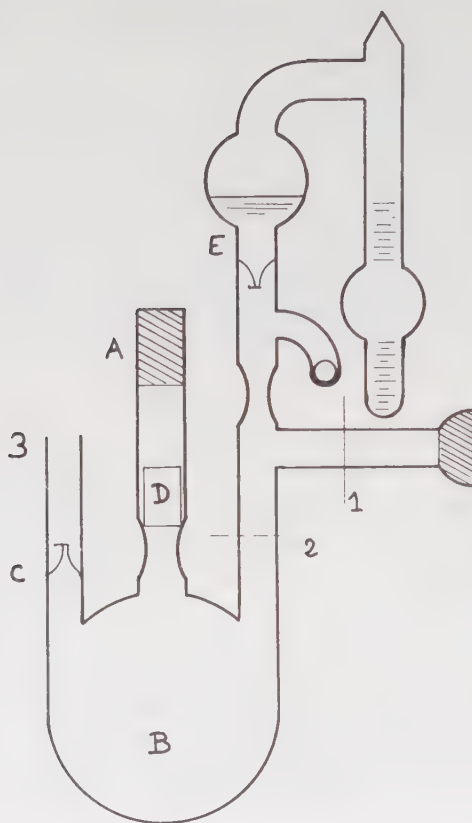


Figure 10 - Appareil pour le dosage de naphthalène.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons polymérisé 0,2 ml de méthacrylate de méthyle dans le même appareil en utilisant un tube de catalyseur provenant d'une même solution de naphthalène sodium. Nous avons terminé le polyméthacrylate "vivant" par le bromure d'éthyle. Le spectre d'absorption de la solution de polymère est identique à celui du naphthalène. Rappelons que différents auteurs ont montré que l'amorçage de ce monomère par le naphthalène sodium se fait par transfert électronique [48]. D'autre part, le polyméthacrylate de méthyle est transparent dans l'ultraviolet. La quantité de naphthalène trouvée dans cette expérience doit donc être égale à la somme du naphthalène provenant du naphthalène sodium et du naphthalène libre contenu dans le catalyseur. Nous avons trouvé une densité de 0,32 à 277 mμ, ce qui correspond à une concentration en naphthalène de : $5,77 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Nous avons trouvé dans cette expérience une concentration de $5,13 \cdot 10^{-3}$ mole/l en naphthalène sodium.

Les valeurs trouvées pour la concentration de naphthalène après les polymérisations du méthacrylate de méthyle et du sulfure de propylène sont très

voisines. La différence est de 6 %.

Nous pouvons donc conclure à la similitude des mécanismes d'amorçage pour ces deux monomères. Contrairement au cas de l'oxyde d'éthylène, l'amorçage du sulfure de propylène par le naphtalène sodium résulte d'un transfert électronique simple.

E - CONCLUSIONS -

Il existe de profondes différences entre le comportement du sulfure de propylène et celui des époxydes vis-à-vis du naphtalène sodium.

1/ Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des polymères "vivants" avec le sulfure de propylène, tandis qu'il se produit des réactions de transfert de chaîne au monomère dans le cas de l'oxyde de propylène, par suite de la présence d'un hydrogène acide dans la molécule.

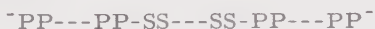
2/ D'autre part, l'amorçage de la polymérisation se fait par transfert électronique pour l'épisulfure, alors qu'il se produit une attaque nucléophile de l'oxyde d'éthylène par le naphtalène sodium qui a pour conséquence la présence d'une molécule de dihydronaphtalène substitué au centre de chaque macromolécule de polyoxyde d'éthylène.

En ce qui concerne les copolymères séquencés, nous avons examiné quelques possibilités de synthèse que nous allons développer au chapitre suivant.

CHAPITRE VI

COPOLYMÈRES SÉQUENCES

Les polymérisations anioniques sans réaction de terminaison permettent d'obtenir des copolymères séquencés par amorçage d'un second monomère sur les extrémités actives d'un premier homopolymère. Mais il n'est possible de réaliser ces synthèses qu'avec des monomères qui se polymérisent sans intervention de réactions de terminaison. D'autre part, un anion A^- pourra amorcer la polymérisation d'un monomère B, mais il pourra se faire que l'anion B^- soit incapable d'amorcer la polymérisation du monomère A. On a pu classer un certain nombre de dérivés vinyliques par affinité électronique décroissante et par force basique croissante des carbanions dérivés [40]. De la même façon, un carbanion pourra amorcer la polymérisation d'un épisulfure alors que l'inverse ne sera pas possible parce que la basicité d'un thioanion est plus faible que celle d'un carbanion. Par exemple, les extrémités carbanioniques du polystyrolène amorceront la polymérisation du sulfure de propylène mais les fonctions thiolate terminales du polysulfure de propylène seront incapables d'amorcer la polymérisation du styrolène. Nous sommes donc limité à la synthèse d'un copolymère séquencé à deux ou à trois séquences suivant que l'initiateur est mono ou bifonctionnel. La composition du copolymère à trois séquences sera la suivante :



formule dans laquelle S et P représentent respectivement le styrolène et l'épisulfure.

D'autre part, nous avons vérifié que la polymérisation du sulfure d'éthylène pouvait être amorcée par les extrémités actives d'un polysulfure de propylène obtenu en utilisant le naphtalène sodium comme initiateur. Le copolymère séquencé qui en résulte possède alors la composition suivante :



où E figure le sulfure d'éthylène et P le sulfure de propylène. Dans ce type de copolymère, la séquence de polysulfure de propylène se trouve placée au centre de chaque macromolécule tandis que dans le cas du copolymère séquencé styrolène-sulfure de propylène, elle est située de part et d'autre de la séquence de polystyrolène.

Nous allons étudier en détail ces copolymères en commençant par ceux qui sont obtenus à partir des sulfures de propylène et d'éthylène.

A - COPOLYMERES SEQUENCES SULFURE DE PROPYLENE-SULFURE D'ETHYLENE -

Le polysulfure d'éthylène étant rigoureusement insoluble dans tous les solvants à la température ordinaire, ceci peut entraîner l'insolubilité des copolymères séquencés qui en contiennent des proportions importantes, et les rend donc difficiles à étudier (en particulier pour la vérification des masses moléculaires théoriques). Pour cette raison, nous avons préparé des copolymères de faibles masses moléculaires, pour lesquels nous pouvions espérer trouver des solvants convenables. Nous avons fait varier la proportion de sulfure d'éthylène dans les copolymères, et avons constaté que même ces copolymères de faibles masses moléculaires demeuraient insolubles, sauf lorsque la proportion de sulfure d'éthylène est suffisamment réduite.

1/ Conditions expérimentales :

Nous avons préparé une solution de polysulfure de propylène "vivant" dans le tétrahydrofurane, dont nous avons isolé une fraction (A). Puis nous avons introduit le sulfure d'éthylène par distillation dans la solution de polymère (B) refroidie. Nous avons observé une prise en masse lorsque la température remonte vers 20°C. Nous avons fait réagir une solution d'iodoacétamide dans le tétrahydrofurane sur les extrémités thiolate du polymère (A) et du copolymère (B). En effet, l'iodoacétamide a été préconisé pour le dosage des groupements fonctionnels -SH de la cystéine et du glutathion [49] suivant la réaction :



Malheureusement, nous avons obtenu des polymères colorés en brun par suite d'une décomposition de l'iodoacétamide en iode. Les polysulfures (A) et (B) sont ensuite précipités dans le méthanol et séchés sous vide poussé. Les rendements sont quantitatifs.

Les résultats de deux expériences sont indiqués dans le Tableau IX suivant :

TABLEAU IX

Copolymères séquencés sulfure de propylène - sulfure d'éthylène

Expériences	Poids de sulfure de propylène	Poids de sulfure d'éthylène	Quantité de catalyseur en mole	Volume du solvant
B P 1	8,75 g	7,65 g	$9,6 \cdot 10^{-4}$	400 ml
B P 2	7 g	1,6 g	$6 \cdot 10^{-4}$	300 ml

Il est à noter que ces deux expériences ont été faites tout au début de notre travail, et que les conditions expérimentales n'étaient pas excellentes : en particulier, l'appareil de polymérisation comportait des rodages.

2/ Examen des polymères obtenus :

Les homopolysulfures de propylène obtenus se présentent sous la forme d'huiles colorées en jaune brun par l'iode qui provient de la décomposition de l'iodoacétamide utilisé comme agent de terminaison des chaînes. Leur viscosité intrinsèque mesurée dans le benzène à 25°C est de l'ordre de 0,1 (100 ml/g) pour les deux échantillons : BP 1 (A) et BP 2 (A). Leur masse moléculaire est trop faible pour qu'il soit possible de faire des mesures de diffusion de la lumière. (En effet, la masse moyenne en nombre théorique de ces polysulfures est de 9.000 pour BP 1 (A) et 11.000 pour BP 2 (A)).

L'analyse élémentaire des copolymères BP 1 et BP 2 donne les compositions pondérales suivantes :

BP 1 : 42 % polysulfure d'éthylène
58 % polysulfure de propylène

BP 2 : 22 % polysulfure d'éthylène
78 % polysulfure de propylène

Nous avons cherché à séparer les homopolymères présents dans ces copolymères par des extractions répétées en utilisant des solvants sélectifs, jusqu'à ce que la quantité de polymère extraite soit inférieure à 1 % en poids.

Pour le copolymère BP 1, nous avons obtenu 10 % d'homopolymère du sulfure de propylène par des extractions dans le benzène à froid. Quant au copolymère BP 2, il contient 14 % de polysulfure de propylène que nous avons extraits par l'oxyde de propylène à l'ébullition.

Après ces extractions, le copolymère BP 1 a une composition voisine de 50/50. Il présente les mêmes caractéristiques de solubilité que le polysulfure d'éthylène ; toutefois, nous avons noté un léger gonflement dans le dioxanne à l'ébullition alors qu'un échantillon de polysulfure d'éthylène demeure inchangé dans les mêmes conditions. Il est donc impossible de séparer l'homopolymère éventuel du sulfure d'éthylène contenu dans ce copolymère.

En ce qui concerne le copolymère BP 2, sa composition après extraction de polysulfure de propylène est proche de 75 % en poids de polysulfure de propylène pour 25 % de polysulfure d'éthylène. Il se dissout entièrement dans le chloroforme à l'ébullition. Il est également soluble dans le dioxanne à chaud. Ceci montre qu'il n'y a pas d'homopolymère du sulfure d'éthylène car celui-ci est insoluble dans ces solvants à chaud, même lorsque sa masse moléculaire est très faible.

3/ Conclusions :

Nous avons donc montré la possibilité de préparer des copolymères séquencés sulfure de propylène - sulfure d'éthylène dans lesquels la proportion d'homopolymère du sulfure d'éthylène est nulle ; celle du polysulfure de propylène varie de 10 à 14 %. Elle peut s'expliquer par le fait que les conditions expérimentales n'étaient pas excellentes. Il doit être tout à fait possible de réduire cette quantité en opérant dans des appareils entièrement scellés et exempts de rodages.

B - COPOLYMERES SEQUENCES STYROLÈNE-SULFURE DE PROPYLENE -

Nous avons préparé une solution de polystyrène "vivant", et de distribution étroite des masses moléculaires, à laquelle nous avons ajouté du sulfure de propylène. Nous avons constaté une décoloration instantanée de la solution carbanionique à -70°C : l'amorçage de la polymérisation du sulfure de propylène par les extrémités carbanioniques du polystyrène est donc très rapide. La propagation se fait à la température ordinaire. En conséquence ces conditions expérimentales sont très favorables à l'obtention d'un copolymère séquencé dont la distribution des masses moléculaires est resserrée. Nous avons tout d'abord vérifié que la quantité d'homopolymère du styrène présent dans le copolymère était faible (2 %) par des extractions dans le cyclohexane à 35°C . L'étude des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre du copolymère séquencé nous a permis de déterminer d'indice d'hétérogénéité de l'échantillon préparé.

1/ Conditions expérimentales :

Nous avons polymérisé le styrène par le biphenyle sodium en solution dans le tétrahydrofurane. L'amorçage a été effectué vers -30°C , puis nous avons distillé la majeure partie du monomère dans la solution maintenue à -70°C . Nous avons indiqué au chapitre III la modification de l'appareil à polymériser pour l'introduction d'un monomère vinylique dont la vitesse de polymérisation est grande à basse température. D'autre part, le passage du styrène du tube où il a été conservé au récipient réactionnel ne doit pas être trop rapide : celui-ci a été réalisé en 1 h 30 pour 3,3 g de monomère. Nous avons laissé la solution à -70°C pendant dix minutes tout en maintenant une forte agitation. Nous avons ensuite effectué une prise de cette solution carbanionique vers 0°C dans un récipient dont le schéma est indiqué figure 11.

On introduit un certain volume de la solution en 1, on scelle en A après avoir rincé le tube à l'endroit du scellement et refroidi à -70°C le vase à polymériser et la prise 1. Puis on verse en 2 une partie de cette solution et on scelle en B en prenant les mêmes précautions qu'en A. Tous les niveaux sont repérés avant et après rinçage. En retournant le réservoir 2, la solution s'écoule dans une cellule de quartz 3. L'ensemble peut être placé dans le logement de la cellule de mesure d'un spectrographe ultraviolet CARY 15. Il est possible d'effectuer des spectres ultraviolet et visible de la solution en plaçant ou non à volonté une cale de quartz 4.

Nous avons fait réagir du bromure d'éthyle sur les extrémités carbanioniques du polystyrène contenu en 1. Il y a formation de bromure de sodium que nous avons dosé par la méthode de VOLHARD.

L'amorçage de la polymérisation du sulfure de propylène par le polystyrène "vivant" a été réalisé à -70°C . La propagation s'est effectuée à la température ordinaire. L'agent de terminaison utilisé ensuite est le bromure d'éthyle. Nous avons vu en effet au chapitre précédent qu'il empêchait l'oxydation des fonctions thiolate terminales.

Les polymères sont alors précipités par le méthanol, puis séchés sous vide poussé. Nous avons obtenu un rendement global quantitatif en polymère.

Le Tableau X résume les conditions de cette expérience.

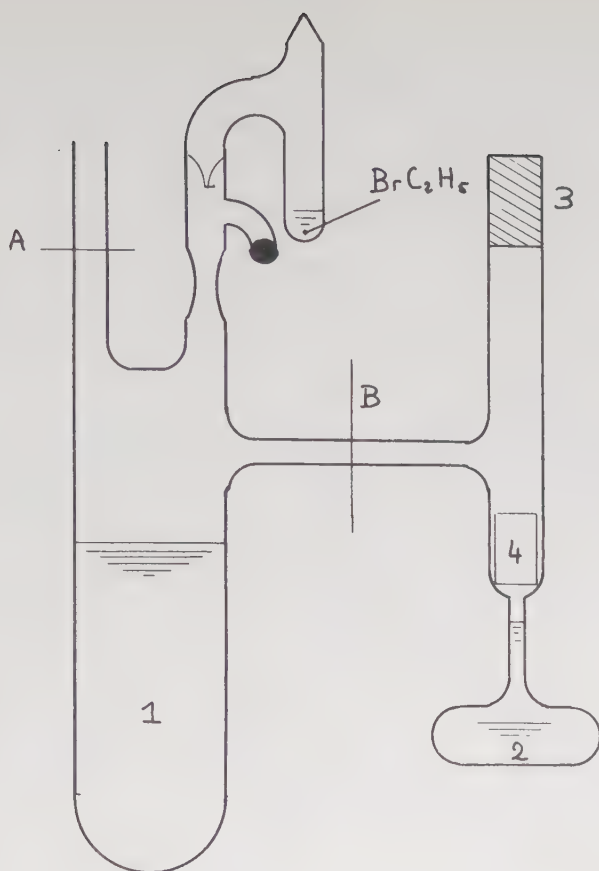


Figure 11 - Schéma de la prise de polystyrène.

TABLEAU X

Copolymérisation styrolène - sulfure de propylène

Concentration du catalyseur	Volume de la solution	Poids de styrolène	$\overline{M}_n$ théorique polystyrène
$0,61 \cdot 10^{-4}$ mole	370 ml	3,3 g	108.000
	Volume de la prise de polystyrène	Poids de sulfure de propylène	$\overline{M}_n$ théorique copolymère
	184 ml	1,65, g	216.000

2/ Examen de la prise de polystyrolène :

a) Spectre d'absorption du polystyrolène "vivant" :

Nous avons constaté un maximum d'absorption situé à 343 mμ. En prenant la valeur du coefficient d'absorption $\epsilon = 1,18 \cdot 10^4$ indiquée par S. BYWATER et D. J. WORSFOLD [50], nous trouvons une concentration en carbanions de $1,86 \cdot 10^{-4}$ mole/l. La quantité attendue calculée d'après la concentration du catalyseur en tenant compte des différentes dilutions est de $1,78 \cdot 10^{-4}$ mole/l. La concordance entre ces deux valeurs est bonne. En effet, la précision sur la quantité calculée est de l'ordre de 5 %.

G. SPACH, M. LEVY et M. SZWARC [51] ont constaté une désactivation lente des carbanions du polystyrolène "vivant" qui se manifeste par des modifications du spectre d'absorption. Ce dernier, effectué le jour de la polymérisation, montre que cette désactivation ne s'est pas produite d'une manière appréciable au moment où nous avons ajouté le sulfure de propylène.

b) Nous avons dosé par voie chimique les extrémités carbanioniques du polystyrolène contenu dans le récipient 1 de la prise (figure 11). Nous avons trouvé une quantité égale à $0,30 \cdot 10^{-4}$ mole alors que la valeur calculée est de $0,27 \cdot 10^{-4}$ mole. Nous constatons un écart avec la valeur calculée plus grand que lors de la détermination des carbanions par spectrographie ; ceci peut être expliqué par le fait que la précision du dosage chimique du bromure de sodium par la méthode de VOLHARD devient moins bonne pour des faibles concentrations. D'autre part, ce dosage n'est pas effectué directement sur la solution de polymère désactivé, mais sur le filtrat une fois évaporé à sec.

D'après ces dosages, nous pouvons conclure que la proportion des réactions de terminaison qui ont pu se produire lors de la polymérisation du styrolène est très faible, et de ce fait la proportion d'homopolymère du styrolène dans le copolymère séquencé sera très petite, en supposant qu'il n'y ait pas de réaction de transfert de chaîne au monomère lors de l'addition du sulfure de propylène.

c) Détermination des masses moléculaires :

Les résultats sont indiqués dans le Tableau XI

TABLEAU XI

Masses moléculaires du polystyrolène

$\overline{M}_n$ (théorique)	$\overline{M}_n$ (viscosimétrique)	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_p/\overline{M}_{n_{th.}}$	$\overline{M}_p/\overline{M}_{n_v.}$
108.000	113.000 $\pm$ 2.000	129.000	1,19	1,14

Nous avons appliqué la relation indiquée par R. H. EWART et H. C. TINGEY [52] qui a été établie pour des échantillons de polystyrolène fractionnés en mesurant les viscosités intrinsèques dans le benzène à 30°C et les masses moléculaires par osmométrie :

$$[\eta] = 0,97 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,74} \quad (27)$$

Nous avons trouvé $[\eta] = 0,53 \pm 0,005$ et $\overline{M}_{n_v.} = 113.000$. La masse moléculaire ainsi obtenue doit être très voisine de la masse moléculaire moyenne en nombre réelle. L'indice d'hétérogénéité du polystyrolène est égal à 1,14.

3/ Examen du copolymère séquencé :

a) Composition chimique :

Nous avons calculé la composition chimique du copolymère d'après les quantités de monomère mises en jeu ; elle est la suivante :

52,1 % : polystyrène

47,9 % : polysulfure de propylène.

Ceci conduit à un pourcentage pondéral de soufre de 20,7 % dans le copolymère. L'analyse a donné : 20,64 %.

b) Extractions :

Nous avons extrait l'homopolymère du styrène contenu dans le copolymère en traitant celui-ci par le cyclohexane à 35°C. Le polysulfure de propylène et le copolymère sont insolubles dans ce solvant. Nous avons effectué des filtrations à 40°C sous pression d'azote. La proportion d'homopolymère trouvée est inférieure à 2 %. Les dosages des extrémités carbanioniques du polystyrène avaient montré que cette proportion devait être très faible.

Nous n'avons pas trouvé de solvant sélectif pour extraire l'homopolymère du sulfure de propylène contenu éventuellement dans le copolymère séquencé.

c) Détermination des masses moléculaires :

Les résultats sont indiqués dans le Tableau XII.

TABLEAU XII

Masses moléculaires du copolymère styrène-sulfure de propylène

$\overline{M}_{n_{th.}}$	$\overline{M}_n$ (osmométrique)	$\overline{M}_p$	solvants	$\frac{dn}{dc} = v$
216.000	230.000	284.000	benzène	0,099 ₁
		271.000	dioxanne	0,167 ₅
		270.000	méthyléthyl cétone	0,211 ₈

Nous avons déterminé la masse moléculaire moyenne en poids du copolymère dans trois solvants différents. D'après la théorie de la diffusion de la lumière des copolymères séquencés de H. BENOIT [53], la masse moléculaire apparente $\overline{M}_p$ se rapproche d'autant plus de la masse vraie que la valeur de $\frac{v_A - v_B}{v}$ est plus petite, c'est-à-dire que la valeur de v est plus grande (v_A, v_B et v sont les valeurs respectives de l'incrément d'indice du polystyrène, du polysulfure de propylène et du copolymère dans un solvant donné). Nous constatons une très faible différence entre les masses moléculaires trouvées dans ces trois solvants. La composition des macromolécules est donc assez homogène et chacune des séquences du copolymère

possède une distribution resserrée des masses moléculaires. Si nous prenons pour masse moléculaire moyenne en poids la valeur trouvée dans le dioxanne ou dans la méthyléthylcétone, nous trouvons un indice d'hétérogénéité de 1,17 :

$$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_{n_{os.}}} = \frac{270.000}{230.000} = 1,17$$

CONCLUSIONS

La polymérisation des episulfures n'avait donné jusqu'à présent que des polymères de très faibles masses moléculaires. L'emploi des initiateurs de type anionique comme le naphthalène sodium pour la polymérisation des sulfures d'éthylène et de propylène a permis de préparer des polymères de masses moléculaires élevées.

Le sulfure d'éthylène donne des polymères fortement cristallins. Leurs points de fusion sont voisins de 210°C. L'étude de la diffraction des rayons X par le polysulfure d'éthylène et, en particulier, son diagramme de fibre ont montré que ce polymère cristallisait dans le système hexagonal. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 4,9_2 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 6,7_4 \text{ \AA}$$

L'insolubilité du polysulfure d'éthylène dans les solvants usuels à la température ordinaire nous a conduit à étudier d'une manière approfondie la polymérisation anionique du sulfure de propylène. Le polysulfure de propylène a l'aspect d'un élastomère.

Il est possible d'obtenir des polymères de masses moléculaires élevées. Nous avons observé la relation habituelle :

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]}{\frac{1}{2} [C]}$$

entre les concentrations en monomère et en initiateur et les degrés de polymérisation déterminés par diffusion de la lumière, pression osmotique et dosage des groupements terminaux. Ceci montre que la polymérisation du sulfure de propylène par les composés d'addition du sodium avec les hydrocarbures polycycliques est une polymérisation sans réactions de terminaison et de transfert. Les centres actifs sont stables et peuvent fixer une nouvelle quantité de monomère.

Une caractéristique particulièrement intéressante de cette polymérisation est la possibilité de séparer nettement les étapes de l'amorçage (réalisé à basse température) et de la propagation (qui se produit à la température ordinaire). Ceci permet d'obtenir aisément des échantillons dont la distribution des masses moléculaires est très resserrée.

Le mécanisme de l'amorçage de la polymérisation du sulfure de propylène est analogue à celui proposé pour les dérivés vinyliques qui consiste

en un transfert électronique du naphthalène sodium au monomère suivi d'une dimérisation des ions radicaux formés. A cet égard, le sulfure de propylène a un comportement différent de celui de l'oxyde d'éthylène ou de l'octaméthyl-tétrasiloxane.

La possibilité d'obtenir des polymères "vivants" avec le sulfure de propylène a permis de préparer des copolymères séquencés polysulfure de propylène - polysulfure d'éthylène et polystyrène-polysulfure de propylène. Ces derniers possèdent une distribution resserrée des masses moléculaires.

La polymérisation des episulfures, amorcée par des initiateurs du type naphthalène sodium et se produisant par l'intermédiaire d'espèces actives stables, peut conduire à des recherches intéressantes en particulier pour l'étude de la structure des centres actifs en relation avec la cinétique de polymérisation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. SZWARC, M. LEVY et R. MILKOVITCH - J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 2656.
- [2] M. MORTON, A. REMBAUM et E.E. BOSTICK - J. Pol. Sci. 1958, 32, 530.
- [3] E.E. BOSTICK - Thèse, Akron, 1959.
- [4] N. SPASSKY - Thèse, Paris, 1962.
- [5] J.F. WALKER et N.D. SCOTT - J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 951.
- [6] D.H. RICHARDS et M. SZWARC - Trans. Farad. Soc. 1959, 55, 1644.
- [7] G. FINAZ, P. REMPP et J. PARROD - Bull. Soc. Chim. 1962, 262.
- [8] A. SKOULIOS et G. FINAZ - C.R. Acad. Sci. 1960, 251, 739.
- [9] A. SKOULIOS, G. FINAZ et J. PARROD - C.R. Acad. Sci. 1961, 252, 3467.
- [10] G. FINAZ, A. SKOULIOS et C. SADRON - C.R. Acad. Sci. 1961, 253, 265.
- [11] T.J. DUDEK - Thèse, Akron, 1961.
- [12] J. GOLE, G. GOUTTIERE et P. REMPP - C.R. Acad. Sci. 1962, 254, 3867.
- [13] A. REMBAUM et J. MOACANIN - Polymer Letters, 1963, 1, 41.
- [14] A. REMBAUM et J. MOACANIN - Polymer Preprints. Am. Chem. Soc.; 1962, 3, 251.
- [15] A. REMBAUM, J. MOACANIN et E. CUDDIHY - J. Pol. Sci. Part. C, N° 4, 1963, 529.
- [16] E. CUDDIHY, J. MOACANIN et A. REMBAUM - Polymer Preprints. Am. Chem. Soc. 1963, 4, N° 2, 776.
- [17] S. INOUE, Y. TOMOI, T. TSURUTA et J. FURUKAWA - Makromol. Chem. 1961, 48, 229.
- [18] H. CHERDRON, H. OHSE et F. KORTE - Makromol. Chem. 1962, 56, 1871.
- [19] J.S. BALL et W.E. HAINES - Chem. Eng. News. 1946, 24, 2765.
- [20] N. LOZAC'H - Bull. Soc. Chim. 1957, 33.
- [21] A. NOSHAY et C.C. PRICE - J. Pol. Sci. 1961, 54, 533.
- [22] M. OHTA, A. KONDO et R. OHI - Nippon Kagaku Zasshi, 1954, 75, 985 (C.A. 1957, 51, 14668e).
- [23] C.S. MARVEL et E.D. WEIL - J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 61.
- [24] H. HOPFF et H. ZAHNER - Angew. Chem. 1960, n° 3, 117.

- [25] K. FURUKAWA et R. ODA - Bull. Inst. Chem. Research. Kyoto Univ. 1952, 30, 50 (C.A. 1953, 47, 3611a).
- [26] K. FURUKAWA, M. NOMURA et R. ODA - J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 1953, 56, 1845, (C.A. 1955, 49, 4581b)
- [27] C.C.J. CULVENOR, W. DAVIES et K.H. PAUSACKER - J. Chem. Soc. 1946, 1050.
- [28] M. MOUSSERON et coll - Bull. Soc. Chim. 1948, 84.
- [29] C.C.J. CULVENOR, W. DAVIES et N.S. HEATH - J. Chem. Soc. 1949, 278.
- [30] W.A. LAZIER et F.K. SIGNAIGO - U.S. Pat. 1946, 2.396.957.
- [31] G. CHAMPETIER et F. HENNEQUIN-LUCAS - C.R. Acad. Sci. 1961, 252, 2785.
- [32] F. HENNEQUIN-LUCAS - Thèse, Paris, 1961.
- [33] A.E. GURGIOLO - U.S. Pat. 1958, 3.000.865.
- [34] N.B. TUCKER et E.E. REID - J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 775.
- [35] G.M. BENNETT - J. Chem. Soc. 1922, 121, 2139.
- [36] R.C. FUSON, R.D. LIPSCOMB, B.C. Mc KUSICK et L.J. REED - J. Org. Chem. 1946, 11, 513.
- [37] J. LAL et G.S. TRICK - J. Pol. Sci. 1961, 50, 13.
- [38] G. CHAMPETIER, M. FONTANILLE, A.C. KORN et P. SIGWALT - J. Pol. Sci. 1962, 58, 911.
- [39] S. BOILEAU, G. CHAMPETIER et P. SIGWALT - Makromol. Chem. 1963, 69, 180.
- [40] P. SIGWALT - Bull. Soc. Chim. 1964, 423. Communication à la "Gordon Conference on Polymers" Juillet 1961.
- [41] S. SEARLES Jr. et E.F. LUTZ - J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3168.
- [42] E.F. LUTZ - Thèse, Denver, 1954.
- [43] S. SEARLES Jr. et E.F. LUTZ - Org. Synth. 1962, 42, 59.
- [44] S. BOILEAU et P. SIGWALT - C.R. Acad. Sci. 1961, 252, 882.
- [45] S. SEARLES Jr. H.R. HAYS et E.F. LUTZ - J. Org. Chem. 1962, 27, 2832.
- [46] F. WENGER - Makromol. Chem. 1960, 37, 153.
- [47] C.W. BUNN - Chemical Crystallography, Clarendon Press, 1961.
- [48] A.V. TOBOLSKY et D.B. HARTLEY - J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 1391.
- [49] R. BENESCH et R.E. BENESCH - Biochim. et Biophys. acta, 1957, 23, 6431.
- [50] S. BYWATER et D.J. WORSFOLD - Can. J. Chem. 1962, 40, 1564.
- [51] M. LEVY, G. SPACH et M. SZWARC - J. Chem. Soc. 1962, 355.
- [52] R.H. EWART et H.C. TINGEY - Réf. citée dans "Styrene" de R.F. BOYER 1952, 334.
- [53] H. BENOIT et W. BUSHUCK - Can. J. Chem. 1958, 36, 1616.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LA CONDUCTIVITE DES IONS LIBRES EN MILIEU NON AQUEUX"

Vu et approuvé :
Paris, le 13 avril 1964
Le Doyen de la Faculté
des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
J. ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 246 — 1964

